THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

GÉRARD HERMANN

ÉTUDE DU MOUVEMENT LOCAL DES CHAÎNES MACROMOLÉCULAIRES PAR RELAXATION NUCLÉAIRE

Soutenue le juillet 1973 devant la Commission d'examen

MM. H. BENOIT *président*

G. WEILL
R. CERF *examinateurs*
J.M. LEHN

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

GÉRARD HERMANN

ÉTUDE DU MOUVEMENT LOCAL DES CHAÎNES MACROMOLÉCULAIRES PAR RELAXATION NUCLÉAIRE

Soutenue le juillet 1973 devant la Commission d'examen

MM. H. BENOIT *président*

G. WEILL
R. CERF *examinateurs*
J.M. LEHN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

President : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A.DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
L.HIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
D.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
C.BERNARD	Méthode mathémat. dela Physique
J.DANIEL	Physique expérimentale
F.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIN D	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères ind.
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
J.H.WEIL ← D.F CNTA	Chimie biologique ← Mathématiques
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).
J. STUEC (Chimie) St. BALLIS (Mathématiques)

Professeurs conventionnés

W. MILLER (Chimie) - L. PARKS (Chimie)

... / .....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
[illegible]	[illegible]
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques Générales
R.FEIDT	Mécanique des Fluides
D.VIAUD	Mathématiques
R.KIRSCH	Zoologie
J.SOMMER	Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.LEROY	Chimie
C.PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
[illegible]	[illegible]
R.SMYTHE	[illegible] Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique
Chr.WINTER	Physique
Fr.SCHMITT	Physique
A.JAEGLE	Physique
A.KALT	Chimie Physique
R.LUTZ	Mathématiques
J.LAHAYE	MR Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR Cristallo. et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Geologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

A ma famille

A FIROZE

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri BENOIT de m'y avoir accueilli.

Monsieur le Professeur Gilbert WEILL a assuré à ce travail une direction quasi quotidienne, c'est grâce à ses conseils et à ses nombreuses suggestions que ce travail a pu être mené à terme. Je suis heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je remercie Messieurs R. CERF et J.M. LEHN, professeurs à l'Université Louis Pasteur, qui ont bien voulu examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres du CRM qui m'on aidé à réaliser ce travail en particulier Madame J. CLEMENTZ, Mademoiselle D. CLAUSS, Messieurs J.P. BEYL et R. RUEFF.

PLAN

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre I

RAPPELS THEORIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES 4

A. Rappels théoriques 4

1.- *Formalisme de la matrice densité* 4

a) Matrice densité 4

b) Fonction de corrélation. Densité spectrale 6

2.- *Interaction dipolaire* 10

a) Spins identiques 11

b) Spins différents 12

c) Signification physique de T_1 et T_2. Equations de BLOCH 12

d) Applications 13

α) Mouvement de rotation isotrope 13

β) Modèle anisotrope 17

δ) Mouvements couplés 18

3.- *Interaction quadrupolaire* 22

4.- *Effet OVERHAUSER* 27

a) Mouvement isotrope 27

b) Mouvements couplés 29

B. Mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 30

1.- *Mesure de T_1 par passage adiabatique rapide* 30

a) Principe : phénomène adiabatique 30

b) Exemple 31

c) Remarques 32

.../...

2.- Mesure de T_2 à partir des largeurs de raie 32

3.- Saturation progressive 33

4.- Mesure du champ rf H_1 36

a) Mesure de H_1 au niveau de la bande centrale 38

α) Sans modulation 2 kHz 38

i) Méthode des bandes latérales 38

ii) Mesure de H_1 par saturation progressive 39

β) Avec modulation 2 kHz 42

b) Mesure de H_1 au niveau de la première bande latérale 43

5.- Mesure des temps de relaxation par écho de spin 45

a) Mesure de T_1 par écho de spin 45

b) Mesure de T_2 par écho de spin 45

6) Mesure du temps de relaxation T_1 par transformée de FOURIER 48

Chapitre II

MODELES DE MOUVEMENT MICROBROWNIEN DES POLYMERES 49

1.- Modèles à sous-chaines de Gauss 50

2.- Modèles de mouvement sur un réseau 54

3.- Modèles corrélés 56

4.- Mouvement local et viscosité 59

Chapitre III

ETUDE D'UNE SERIE DE POLYETHERS 61

A. Etude du POM et de son homologue monodeutéré 62

1.- Caractérisation des produits 62

2.- Résultats expérimentaux sur le POM 63

a) Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes 63

b) Variations de T_1 en fonction du solvant et de la température 63

c) Temps de relaxation T_2 65

d) Etude de la relaxation du ^{13}C et de l'effet OVERHAUSER 68

3.- *Résultats expérimentaux sur le POM monodeutéré* 68

a) Analyse de la forme de raie du proton 68
b) Essai sur la forme de raie du ^{13}C 71
c) Temps de relaxation du proton 71

4.- *Discussion* 73

a) Energie des conformations locales du POM 73
b) Facteurs géométriques pour la modulation de l'interaction dipolaire par un saut local 73
c) Relation entre temps de relaxation et temps de corrélation 76
d) Temps de corrélation du modèle isotrope et fréquence de saut 79
e) Variation du temps de corrélation avec la viscosité et la température 81

B. Etude du polyoxyéthylène 85

1.- *Structure de la chaine* 85
2.- *Résultats expérimentaux* 85
a) Polymères et solvants 85
b) Temps de relaxation des protons à 100 MHz 86
c) Temps de relaxation en fonction de la fréquence 86
d) Mesure en ^{13}C 89

3.- *Discussion* 89

C. Etude du polydioxolanne 94

1.- *Structure du polymère* 95
2.- *Résultats expérimentaux* 95
a) Produits et solvants 95
b) Résultats expérimentaux 95

3.- *Discussion* 95

.../...

D. Etude de polymères à groupe latéral aromatique 100

1.- *Analyse du spectre haute résolution de la P2VP isotactique* 100

2.- *Temps de relaxation des protons de la P2VP* 104

3.- *Largeur de raie* 112

4.- *Le polystyrène : une confrontation des méthodes* 116

CONCLUSION 122

BIBLIOGRAPHIE 125

INTRODUCTION

L'un des buts essentiels de la physicochimie macromoléculaire est de relier les propriétés globales de la chaine à sa structure moléculaire. En ce qui concerne les propriétés statiques cet effort a largement été couronné de succès puisque l'on sait maintenant bien relier toute propriété scalaire vectorielle ou tensorielle de la chaine à la conformation locale en terme d'énergie relative de paires de rotamères trans ou gauche grace au modèle d'Ising.

Il n'en est pas encore de même en ce qui concerne les propriétés dynamiques. Une compréhension comparable des propriétés viscoélastiques suppose une analyse complète des modes de renouvellement des conformations sous l'effet du mouvement brownien ou d'un champ appliqué. Bien qu'uen principe l'ensemble de ces modes influe sur la réponse de la chaine à une perturbation extérieure, la contribution de chacun des modes varie suivant le phénomène physique envisagé.

L'intérêt s'est surtout porté initialement sur les modes les plus lents qui dépendent de la masse moléculaire. Ils peuvent être étudiés par relaxation diélectrique (pour les chaines possédant une composante du moment suivant la direction de la chaine) ou surtout par étude de la viscoelasticité en fonction de la fréquence ou du gradient. L'interprétation des résultats peut être faite grace aux modèles à sous chaine de Gauss qui tronquent la partie haute fréquence du spectre des mouvements de la chaine en supposant les mouvements internes de la sous chaine infiniment rapides devant les temps de corrélation du vecteur joignant ses extrémités. L'interprétation des mesures en fonction de la fréquence ou du gradient impose cependant de prendre en compte les processus dissipatifs associés à la partie haute fréquence du spectre sous forme d'un coefficient de viscosité interne. Dans les théories initiales celui-ci a été supposé indépendant de la viscosité du solvant.

Parallèlement un grand nombre de mesures mettaient en évidence l'existence de mouvements de réorientations rapides indépendants de la longueur de la chaine:il s'agit essentiellement de la relaxation diélectrique de chaines possédant une composante du moment perpendiculaire à l'élément de répétition, de la polarisation de fluorescence de marqueurs greffés sur la chaine. La relaxation des spins nucléaires des noyaux de la chaine ou des spins électroniques de marqueurs radicalaires greffés sur la chaine commençait à être utilisée lorsque nous avons débuté ce travail.

Il existe de nombreux indices tendant à montrer que ces modes d'ensemble et ces modes locaux, s'ils donnent naissance à des phénomènes relativement découplés expérimentalement, dérivent d'un même mécanisme élémentaire. Cette hypothèse est sous jacente dans les procédés de superposition temps-température qui supposent une même énergie d'activation pour tout le spectre de relaxation. Un gros effort théorique a été effectué pour construire des modèles permettant de décrire tous les modes de la chaine comme superposition de changements locaux de conformation. Ils restent pour l'instant ou sursimplifiés ou relativement formels. Certaines de leurs prévisions peuvent être cependant soumises au controle de l'expérience.

C'est dans ce contexte que nous avons consacré ce travail à l'étude des réorientations locales de la chaine par relaxation nucléaire. Le domaine de temps de corrélation qui peut être atteint est voisin de celui exploré par les techniques de polarisation de fluorescence. L'avantage de la méthode réside dans l'utilisation d'une sonde naturellement portée par la chaine : le spin de ses propres noyaux L'emploi d'une méthode de relaxation sélective dans les conditions de la haute résolution permet d'étudier des chaines portant plusieurs types de noyaux différents et de mettre en évidence des mobilités différentes pour différents groupes du squelette ou d'un substituant.

Nous avons rappelé dans un premier chapitre les bases physiques de la relation entre temps de relaxation nucléaire T_i et temps de corrélation du mouvement τ,(on se méfiera de la confusion liée au fait que dans les essais mécaniques temps de relaxation et temps de corrélation coïncident) - et décrit les méthodes de mesure que nous avons utilisées.

.../...

Il nous a paru également nécessaire, avant de donner nos résultats expérimentaux, d'analyser les différents modèles simplifiés qui ont été élaborés pour calculer le spectre des temps de corrélation d'une chaine. Leurs approximations et leurs limites permettent en effet de définir les points sur lesquels une confrontation avec l'expérience est possible. Il s'agit essentiellement :

- de la forme de la fonction d'autocorrélation, certaines théories conduisant à une densité spectrale en $\omega^{-1/2}\ \tau^{1/2}$
- de la variation de τ avec la viscosité η du solvant qui pose le problème de la dépendance avec η du terme de viscosité interne
- de la relation qui peut exister entre la flexibilité statique de la chaine et sa dynamique conformationnelle.

Le choix des systèmes étudiés a donc été largement guidé par les possibilités qu'ils offraient de répondre à ces questions.

RAPPELS THEORIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

A.- Rappels théoriques

1.- *Formalisme de la matrice densité*

a) Matrice densité

Considérons, à un instant donné un système de spins décrit par une fonction d'onde Ψ qui peut être exprimée à l'aide d'une base complète orthonormée Φ_n indépendante du temps :

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \qquad \text{(I. 1)}$$

La valeur moyenne de l'opérateur magnétisation peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= (\Psi^* | M | \Psi) \\ &= \sum_{n,m} c_m^* c_n \, (m|M|n) \end{aligned} \qquad \text{(I. 2)}$$

Les facteurs $c_m^* c_n$ sont les éléments d'une matrice appelée "matrice densité" définissant un opérateur que l'on note ρ.

En général, on est intéressé par la moyenne des valeurs moyennes d'un ensemble de systèmes et l'équation (I.2) s'écrit :

$$\langle \bar{M} \rangle = \sum_{m,n} \overline{c_n c_m^*} \, (m|M|n)$$

soit en posant : $\overline{c_n c_m^*} = (n|\rho|m)$

$$\begin{aligned} \langle \bar{M} \rangle &= \sum_{n,m} (n|\rho|m) \, (m|M|n) \\ &= \mathrm{Tr}\, \rho M \\ &= \mathrm{Tr}\, M \rho \end{aligned} \qquad \text{(I. 3)}$$

L'évolution en fonction du temps de la matrice densité s'écrit dans la représentation de Heisenberg :

$$\frac{d\rho}{dt} = i\hbar \left[\rho, H\right] \qquad \text{(I. 4)}$$

où H est l'Hamiltonien du système et $\left[\rho, H\right]$ le commutateur des deux opérateurs ρ et H.

.../...

Si l'Hamiltonien H est indépendant du temps l'équation (I.4) a pour solution :

$$\rho(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar} H\ t)\ \rho\ (0)\ \exp(\frac{i}{\hbar} H\ t) \qquad (I.5)$$

et en utilisant le fait que

$$H u_m = E_m\ u_m$$

où les u_m sont les fonctions propres de l'Hamiltonien H, on montre que l'élément de matrice $(n|\rho(t)|m)$ se met sous la forme :

$$(n|\rho(t)|m) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right]\ (n|\rho(0)|m) \qquad (I.6)$$

Si par contre, l'Hamiltonien du système est la somme d'une grande interaction H_0 indépendante du temps et d'une interaction plus faible $H_1(t)$ dépendante du temps, l'équation de la variation de la matrice densité en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\rho,\ H_0 + H_1(t)\right] \qquad (I.7)$$

En définissant les quantités $\rho^+(t)$ et $H_1^+(t)$ par les équations suivantes :

$$\rho^+(t) = \exp\ (\frac{i}{\hbar} H_0 t)\ \rho(t)\ \exp(-\frac{i}{\hbar} H_0 t) \qquad (I.8)$$

$$H_1^+(t) = \exp\ (\frac{i}{\hbar} H_0 t)\ \rho(t)\ \exp(-\frac{i}{\hbar} H_0 t) \qquad (I.9)$$

l'équation (I.7) devient :

$$\frac{d\rho^+}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\rho^+,\ H_1^+(t)\right] \qquad (I.10)$$

La transformation de l'opérateur H_1 par la relation (I.9) est une transformation canonique appelée "transformation d'interaction".

Il est possible de relier $\rho(t)$ et $\rho^+(t)$ en considérant la fonction Ψ sous une autre forme :

$$\Psi = \sum_n a_n\ \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t)\ u_n$$

où les quantités u_n et E_n sont les fonctions propres et les valeurs propres de l'Hamiltonien H_0. On montre que :

$$(n|\rho^+(t)|m) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right]\ (n|\rho(t)|m) \qquad (I.11)$$

$$= \overline{a_n\ a_m^*}$$

de même : $(n|H_1^+(t)|m) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right] \quad (n|H_1(t)|m)$ (I.12)

Par intégration à partir de t = 0, l'équation (I.10) s'écrit :

$$\rho^+(t) = \rho^+(0) + \frac{i}{\hbar}\int_0^t \left[\rho^+(t'),\ H_1^+(t')\right] dt' \qquad \text{(I.13)}$$

En faisant l'approximation $\rho^+(t') = \rho^+(0)$ et par un processus d'itération qui consiste à intégrer l'équation (I.13) puis à dériver la relation obtenue, l'équation de l'évolution de la matrice densité en fonction du temps se met sous la forme :

$$\frac{d\rho^+(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\rho^+(0),\ H_1^+(t)\right] + \left[\frac{i}{\hbar}\right]^2 \int_0^t \left[\left[\rho^+(0),\ H_1^+(t')\right],\ H_1^+(t)\right] dt' \qquad \text{(I.14)}$$

Si l'on suppose :

- que l'on peut négliger la corrélation entre $\rho^+(0)$ et $H_1^+(t)$ lorsqu'on prend la moyenne de l'équation (I.14)
- que l'on peut étendre la limite supérieure de l'intégrale à $+\infty$
- que l'on peut négliger dans le deuxième membre de l'équation (I.14) tous les termes d'ordre supérieur

alors l'évolution de la matrice densité moyenne est donnée par :

$$\overline{\frac{d\rho^+(t)}{dt}} = \left[\frac{i}{\hbar}\right]^2 \int_0^\infty \overline{\left[\left[\rho^+(t),\ H_1^+(t-\tau)\right],\ H_1^+(t)\right]}\ d\tau \qquad \text{(I.15)}$$

avec $t - t' = \tau$

b) Fonction de corrélation - Densité spectrale.

Il est intéressant de se rendre compte comment varie en fonction du temps l'élément de matrice m m de l'équation (I.14). En considérant l'équation (I.11), la variation de $(m|\rho^+(t)|m)$ s'écrit :

$$\frac{d}{dt}(m|\rho^+(t)|m) = \frac{d}{dt}(m|\rho(t)|m)$$

.../...

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_n \Big[(m|\rho^+(0)|n)\ (n|H_1^+(t)|m) \qquad A$$

$$- (m|H_1^+(t)|n)\ (n|\rho^+(0)|m) \Big] \qquad B$$

$$+ \left[\frac{i}{\hbar}\right]^2 \int_0^t (m| \Big[\rho^+(0) H_1^+(t') H_1^+(t) \qquad C$$

$$- H_1^+(t') \rho^+(0) H_1^+(t) \qquad D$$

$$- H_1^+(t) \rho^+(0) H_1^+(t') \qquad E$$

$$+ H_1^+(t) H_1^+(t') \rho^+(0) \Big] |m)\ dt' \qquad F \qquad (I.16)$$

Si l'on suppose qu'à t = 0 seul l'état k est occupé, on obtient pour l'équation (I.11) :

$$(n|\rho^+(0)|m) = (n|\rho(0)|m) = 0 \quad \text{si } n \text{ et } m \neq k$$

$$(k|\rho^+(0)|k) = (k|\rho(0)|k) = 1$$

Avec cette hypothèse, les termes A et B de la relation (I.16) sont nuls puisque $m \neq k$

Le terme C peut se mettre sous la forme :

$$(m|\rho^+(0) H_1^+(t') H_1^+(t)|m)$$

$$= \sum_{m'} (m|\rho^+(0)|m')\ (m'|H_1^+(t') H_1^+(t)|m)$$

.../...

et que la même raison que précédemment, le fait que m soit différent de k entraîne que :

$$(m|\rho^{+}(0)|m') = 0$$

Les termes C et F disparaissent ainsi de l'équation (I.16) qui peut alors s'écrire :

$$\frac{d}{dt}(m|\rho(t)|m) = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \Big[(m|H_1^{+}(t')|k)\,(k|H_1^{+}(t)|m) + (m|H_1^{+}(t)|k)\,(k|H_1^{+}(t')|m)\Big]\,dt' \qquad \text{(I.17)}$$

A l'aide de l'équation (I.12) et en posant :

$$\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$$

la relation (I.17) s'écrit :

$$\frac{d}{dt}(m|\rho(t)|m) = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \Big[(m|H_1(t')|k)(k|H_1(t)|m)\exp\big[i\omega_{mk}(t'-t)\big] + (m|H_1(t)|k)(k|H_1(t')|m)\exp\big[i\omega_{mk}(t-t')\big]\Big]dt' \qquad \text{(I.18)}$$

$H_1(t)$ varie d'un ensemble à un autre ; on est par conséquent amené à prendre une moyenne sur tous les ensembles c'est-à-dire :

$$\frac{d}{dt}\overline{(m|\rho(t)|m)} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \Big[\overline{(m|H_1(t')|k)\,(k|H_1(t)|m)}\exp\big[i\omega_{mk}(t'-t)\big] + \overline{(m|H_1(t)|k)\,(k|H_1(t')|m)}\exp\big[i\omega_{mk}(t-t')\big]\Big]dt' \qquad \text{(I.19)}$$

La quantité

$$\overline{(m|H_1(t')|k)\,(k|H_1(t)|m)} \qquad \text{(I.20)}$$

est appeléefonction de corrélation de $H_1(t)$ et notée $G_{mk}(t')$. En général, la moyenne donnée par (I.20) ne dépend de t et de t' que par leur différence

$$\tau = t - t'$$

.../...

et la fonction de corrélation s'écrit :

$$G_{mk}(\tau) = \overline{(m|H_1(t-\tau)|k)\ (k|H_1(t)|m)} \qquad (I.21)$$

$G_{mk}(\tau)$, qui ne dépend que de τ,m et k, traduit la façon dont H_1 à un instant donné est corrélé à sa valeur à un instant ultérieur.

L'équation (I.19) peut être exprimée à l'aide des fonctions de corrélation :

$$\frac{d}{dt}\overline{(m|\rho(t)|m)} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \left[G_{mk}(\tau)\ \exp\left[-i\omega_{mk}\tau\right] + G_{mk}(-\tau)\ \exp\left[i\omega_{mk}\tau\right]\right] d\tau \qquad (I.22)$$

Si $H_1(t)$ représente une perturbation stationnaire alors :

$$G_{mk}(\tau) = G_{mk}(-\tau)$$

et l'équation (I.22) devient :

$$\frac{d}{dt}\overline{(m|\rho(t)|m)} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-t}^{+t} G_{mk}(\tau)\ \exp\left[-i\omega_{mk}\tau\right]\ d\tau \qquad (I.23)$$

Si t est très grand, on peut étendre les limites de l'intégrale à l'infini :

$$\frac{d}{dt}\overline{(m|\rho(t)|m)} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} G_{mk}(\tau)\ \exp\left[-i\omega_{mk}\tau\right]\ d\tau \qquad (I.24)$$

$$= W_{km}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} J_{mk}(\omega_{mk})$$

où W_{km} est la probabilité par seconde d'une transition de l'état k à l'état m.

J_{mk}, appelé "densité spectrale", est la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation $G_{mk}(\tau)$

$$J_{mk}(\omega_{mk}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{mk}(\tau)\ \exp\left[-i\omega_{mk}\tau\right]\ d\tau \qquad (I.25)$$

.../...

Si l'on suppose que l'interaction $H_1(t)$ consiste en un champ magnétique fluctuant dont les composantes suivants x, y et z sont couplées aux composantes du moment magnétique alors

$$H_1(t) = -\gamma_n \hbar \left[H_x(t) I_x + H_y(t) I_y + H_z(t) I_z \right]$$

$$= -\gamma_n \hbar \sum_q H_q(t) I_q \qquad q = x,y,z$$

et les fonctions de corrélation se mettent sous la forme :

$$G_{mk}(\tau) = \overline{(m|H_1(t)|k)\ (k|H_1(t+\tau)|m)}$$

$$= \gamma_n^2 \hbar^2 \sum_{qq'} (m|I_q|k)\ (k|I_{q'}|m)\ \overline{H_q(t)\ H_{q'}(t+\tau)}$$

Si l'on suppose de plus que les composantes x, y et z du champ fluctuent de façon indépendante, les densités spectrales s'écrivent :

$$j^q_{mk}(\omega_{mk}) = \gamma_n^2 \hbar^2 \left|(m|I_q|k)\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{H_q(t)\ H_q(t+\tau)} \exp\left[-i\omega_{mk}\tau\right] d\tau \quad (I.26)$$

La connaissance des fonctions d'autocorrélation permet de calculer l'évolution des composantes longitudinales et transversales de l'aimantation nucléaire à partir de l'équation (I.3).

2.- *Interaction dipolaire*

Le traitement mathématique complet n'a pu être mené à bien que pour des systèmes de deux ou trois spins couplés. Nous allons donner, dans le cas de deux spins en interaction dipolaire les expressions macroscopiques de relaxation longitudinale et transversale.

L'Hamiltonien d'interaction dipole-dipole entre deux spins I et S s'exprime en fonction des opérateurs A_h agissant sur les variables de spin et en fonction des opérateurs aléatoires $F_h(t)$ de la position relative de deux spins :

$$\hbar H_1(t) = \sum_h F_h(t)\ A_h$$

Les fonctions aléatoires s'écrivent en fonction de l'angle θ formé par le vecteur $\vec{r}$ séparant les deux spins et l'axe $O\vec{Z}$, de l'angle ϕ formé par la projection du vecteur $\vec{r}$ sur le plan XOY et l'axe $O\vec{Y}$:

.../...

$$F_0(t) = \frac{1}{r^3}\,(1 - 3\cos^2\theta)$$

$$F_1(t) = \frac{1}{r^3}\,(\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}) \qquad \text{(I.27)}$$

$$F_2(t) = \frac{1}{r^3}\,\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$$

Les opérateurs agissant sur les variables de spin sont donnés par :

$$A_0 = \alpha\left[-\frac{2}{3}\, I_z S_z + \frac{1}{6}\,(I_+ S_- + I_- S_+)\right]$$

$$A_1 = \alpha\left[I_z S_+ + I_+ S_z\right]$$

$$A_2 = \frac{1}{2}\,\alpha\, I_+ S_+$$

avec $\alpha = \frac{3}{2}\,\gamma_I\,\gamma_S\,\hbar$, γ_I et γ_S rapport gyromagnétique des spins I et S.

Lorsque les spins sont identiques (I et I'), on observera l'évolution de la somme $\langle \vec{I} + \vec{I}' \rangle$ alors que dans le cas de spins différents (I et S) on observera séparément l'évolution de $\langle \vec{I} \rangle$ et de $\langle \vec{S} \rangle$.

a) Spins identiques

On montre que l'évolution des composantes longitudinale et transversale de l'aimantation est donnée par

$$\frac{d}{dt}\langle I_z + I'_z\rangle = -\frac{1}{T_1}\left[\langle I_z + I'_z\rangle - \langle I_z + I'_z\rangle_0\right]$$

$$\frac{d}{dt}\langle I_x + I'_x\rangle^* = -\frac{1}{T_2}\,\langle I_x + I'_x\rangle^* \qquad \text{(I.28)}$$

avec

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\,\gamma^4\hbar^2\, I(I+1)\left[J_1(\omega_I) + J_2(2\omega_I)\right]$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4\hbar^2\, I(I+1)\left[\frac{3}{8}\,J_0(0) + \frac{15}{4}\,J_1(\omega_I) + \frac{3}{8}\,J_2(2\omega_I)\right] \qquad \text{(I.29)}$$

.../...

Ce résultat se généralise au cas où chaque spin I est en interaction avec plusieurs spins identiques s'il n'existe pas de corrélation entre les mouvements de ces spins.

b) Spins différents

Pour des spins différents $\omega_I \neq \omega_S$, on obtient le système d'équations couplées

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}(\langle I_z\rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{IS}}(\langle S_z\rangle - S_0)$$
$$\frac{d\langle S_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{SI}}(\langle I_z\rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{SS}}(\langle S_z\rangle - S_0) \qquad (I.30)$$

avec

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)\left[\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S)\right] \qquad (I.31)$$

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1)\left[-\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S)\right]$$

et les équations analogues pour T_1^{SS} et T_1^{SI} en échangeant les indices I et S. Pour le temps de relaxation spin-spin on obtient :

$$\frac{d\langle I_x\rangle^*}{dt} = -\frac{\langle I_x\rangle^*}{T_2^I}$$

$$\text{avec } \frac{1}{T_2^I} = \gamma_I^2 \gamma_I^2 \hbar^2 S(S+1)\left[\frac{1}{6} J_0(0) + \frac{1}{24} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_1(\omega_I) + \frac{3}{2} J_1(\omega_S) + \frac{3}{8} J_2(\omega_I + \omega_S)\right] \qquad (I.32)$$

On obtient des relations identiques pour $\langle S_x\rangle^*$ et T_2^S en échangeant les indices I et S.

c) Signification physique de T_1 et T_2. Equations de Bloch.

Les équations (I.28) peuvent se généraliser à un système de spins lorsque le retour à l'équilibre thermique des spins nu-

.../...

cléaires avec le réseau et l'établissement d'une température de spins suivent une loi exponentielle. Les composantes longitudinales et transversales de l'aimantation nucléaire sont alors réprésentées par les équations

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \qquad (I.30)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

Le temps de relaxation longitudinal T_1 décrit les mécanismes qui permettent aux spins nucléaires de se mettre en équilibre thermique avec le réseau. T_1 est généralement appelé temps de relaxation "spin-réseau". Le temps de relaxation T_2 caractérise l'établissement de l'équilibre thermique à l'intérieur du système de spins. En raison des fortes concentrations nucléaires et des petites distances entre les spins, de forts couplages rendent possible de rapides transferts d'énergie d'un spin à l'autre.

d) Applications

α) Mouvement de rotation isotrope

Ce modèle a été décrit par BLOEMBERGEN-PURCELL et POUND (B.P.P.) (1) qui considèrent que le mouvement de rotation isotrope de la particule peut être décrit par un seul temps de corrélation τ_R. B.P.P. définissent une fonction de corrélation $G_h(t)$ en introduisant une constante de diffusion rotationnelle D_R telle que

$$D_R = \frac{kT}{\xi}$$

où ξ est le coefficient de friction,

et une loi de diffusion brownienne :

$$G_h(t) = \overline{F_h(0)\, F_h^*(t)} = \chi_h \exp(-t/\tau_R) \cdot \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (I.31)$$

.../...

r_{ij} : distance entre les spins i et j,

avec $\tau_R = \frac{1}{6D_R} = \frac{\xi}{6kT} = 4\pi\eta \frac{a^3}{3kT}$

$$X_0 = \frac{4}{5} \quad X_1 = \frac{2}{15} \quad X_2 = \frac{8}{15}$$

a est le rayon moléculaire et η la viscosité du solvant.

A partir des relations (I.25) et (I.31), il est possible de déterminer les densités spectrales $J_h(\omega)$ et pour des spins identiques $I = \frac{1}{2}$, les temps de relaxation T_1 et T_2 (I.29) peuvent s'exprimer en fonction de τ_R, temps de corrélation, et de ω :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 \left[\frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} + \frac{4\tau_R}{1+4\omega^2\tau_R^2} \right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (I.32)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 \left[\frac{3}{5}\tau_R + \frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_R}{1+4\omega^2\tau_R^2} \right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6}$$

La figure 1 donne les variations de T_1 et de T_2 en fonction du temps de corrélation τ_R. Le temps de relaxation spin-réseau atteint un minimum pour

$$\omega\tau_R = 0{,}616$$

La figure, 2 où nous avons porté les variations de $\frac{T_1}{T_1 \text{min.}}$ et de $\frac{T_1}{T_2}$ en fonction de τ_R, montre que pour un mouvement de rotation isotrope, au minimum de T_1 correspond une valeur de $\frac{T_1}{T_2}$ égale à 1,6.

Rétrécissement extrême

Si le temps de corrélation τ_R est beaucoup plus court que la période de LARMOR ω c'est-à-dire pour

$$\omega\tau_R << 1, \qquad (I.33)$$

toutes les densités spectrales $J_h(\omega)$ deviennent indépendantes de ω. Nous sommes alors dans les conditions du rétrécissement extrême et les temps de relaxation T_1 et T_2 deviennent égaux :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 \tau_R \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (I.34)$$

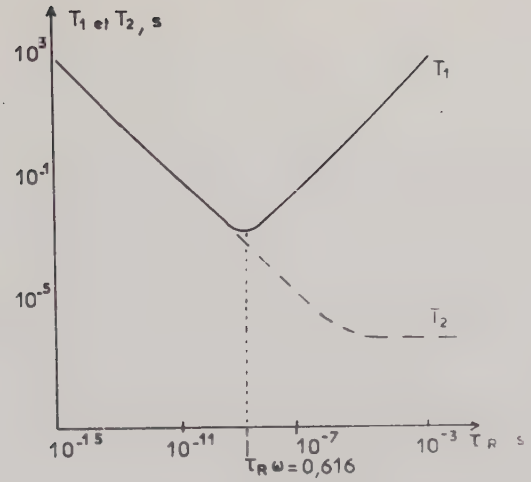


Figure 1 : Variation des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction du temps de corrélation τ_R. Modèle isotrope.

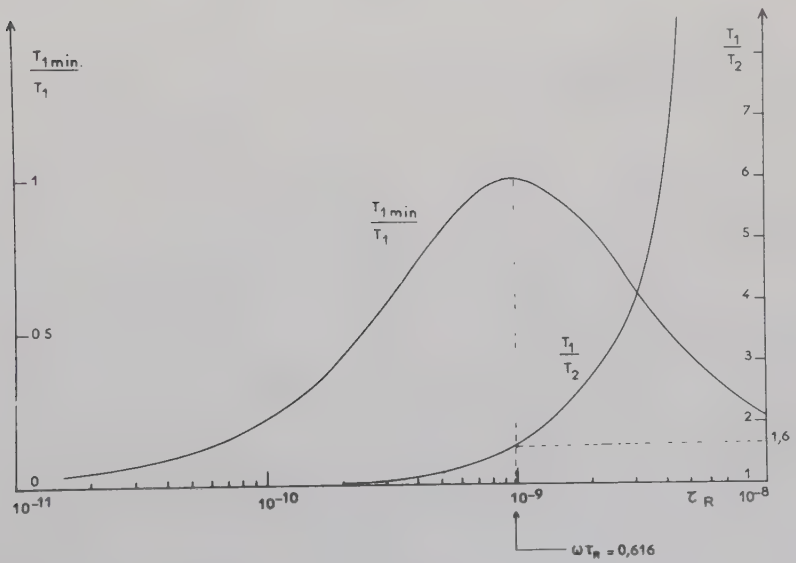


Figure 2 : Variation de T_{1mim}/T_1 et de T_1/T_2 en fonction de τ_R. Modèle isotrope.

Le problème est un peu plus compliqué si l'on considère deux noyaux différents ^{13}C, spin $I = \frac{1}{2}$, et ^{1}H, spin $S = \frac{1}{2}$, dont les précessions de LARMOR sont notées ω_C et ω_H. Lorsque les populations des niveaux d'énergie du proton sont égalisées par une irradiation rf intense on a :

$$\langle S_z \rangle = 0$$

et l'évolution de $\langle I_z \rangle$ en fonction du temps est donnée par l'équation (I.30)

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}\left[\langle I_z \rangle - I_0\right] + \frac{1}{T_1^{IS}} S_0$$

$$= -\frac{1}{T_1^{II}}\left[\langle I_z \rangle - I_0 \left(1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right)\right] \qquad (I.35)$$

Dans le cas d'un mouvement isotrope, les densités spectrales sont données par

$$J_h(\omega) = \chi_h \frac{2\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} \quad r^{-6}$$

où r est la distance C-H. Il est possible de généraliser la formule lorsque le carbone est relié directement à plusieurs protons : r^{-6} est alors remplacé par $\sum_i r_i^{-6}$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} K \qquad (I.36)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{20} \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} \left[K + 4\tau_R + \frac{6\tau_R}{1+\omega_H^2\tau_R^2}\right] \qquad (I.37)$$

avec $$K = \frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_R^2} + \frac{3\tau_R}{1+\omega_C^2\tau_R^2} + \frac{6\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2}$$

Dans les conditions du rétrécissement extrême c'est-à-dire pour

$$(\omega_C + \omega_H)\ \tau_R << 1$$

.../...

les temps de relaxation T_1 et T_2 deviennent égaux et

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} \tau_R \qquad (I.38)$$

Si l'on compare les relations (I.34) et (I.38) on constate l'existence d'un facteur $\frac{3}{2}$ dans le cas où les spins sont identiques.

Cette différence provient du fait que dans le cas de spins identiques on observe l'évolution de la somme $\langle I_z + I'_z \rangle$ (I.28) alors que pour des spins différents on observe l'évolution de $\langle I_z \rangle$ seul.

Cet effet est appelé dans la littérature "effet $\frac{3}{2}$".

β) Modèle anisotrope

Il s'est avéré que le modèle qui assimile la particule à une sphère ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux et il a fallu définir d'autres modèles. En particulier, WOESSNER (2) assimile la particule à un ellipsoïde animé d'un mouvement de rotation anisotrope dans un milieu continu. Les mouvements de rotation par rapport aux trois axes de l'ellipsoïde sont différents et conduisent à des constantes de diffusion R_1, R_2 et R_3 propres à chaque axe.

Un cas intéressant à traiter est celui où les mouvements selon deux axes de l'ellipsoïde sont égaux. Si l'on suppose dans cette hypothèse que $R_2 = R_3$, les densités spectrales $J_h(\omega)$ deviennent :

$$J_h(\omega) = 2\chi_h \left[A \frac{\tau_A}{1+\omega^2\tau_A^2} + B \frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2} + C \frac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} \right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (I.39)$$

avec
$$A = \frac{1}{4} (3\ell'^2 - 1)^2$$

$$B = 3\ell'^2 (1 - \ell'^2) \qquad (I.40)$$

$$C = \frac{3}{4} (\ell'^2 - 1)^2$$

ℓ', m', n' : cosinus directeurs du vecteur reliant deux noyaux dans le système de coordonnées fixé à l'ellipsoïde

et
$$\frac{1}{\tau_A} = 6R_2$$

$$\frac{1}{\tau_B} = R_1 + 5R_2 \qquad (I.41)$$

$$\frac{1}{\tau_C} = 4R_1 + 2R_2$$

Le mouvement est symétrique par rapport à l'axe X' de l'ellipsoïde et les densités spectrales $J_h(\omega)$ sont indépendantes de m' et n' ; les fonctions $J_h(\omega)$ ne dépendent par conséquent que de l'angle formé par le vecteur reliant les noyaux et l'axe de symétrie X'.

Dans le cas du rétrécissement extrême les temps de relaxation T_1 et T_2 deviennent :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{2}\ \gamma^4 \hbar^2 \left[A\tau_A + B\tau_B + C\tau_C\right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (I.42)$$

On peut remarquer que si l'on pose $R_1 = R_2$ ($\ell' = 1$) on retrouve les expressions du mouvement de rotation isotrope.

Nous avons tracé, pour une valeur du rapport σ

$$\sigma = \frac{R_1}{R_2} = 10$$

et pour deux protons portés par un carbone tétraédrique, les courbes $T_1 min./T_1$ et T_1/T_2 en fonction du temps de corrélation pour différentes valeurs du cosinus directeur ℓ' (figures 3 et 4).

Les valeurs absolues du minimum de T_1 varient peu en fonction de ℓ' et sont comprises entre 0,085s. pour le cas isotrope ($\ell' = 1$, $\theta=0°$) et 0,10s. pour $\ell' = 0$ ($\theta = 90°$).

Sur la figure 5, nous avons porté $T_1 min./T_1$ en fonction de T_1/T_2 pour le cas isotrope ($R_1 = R_2$; $\ell' = 1$) et pour le cas anisotrope (pour différentes valeurs de ℓ'). On remarquera le comportement particulier de la courbe correspondant à $\ell' = 0$: le minimum de T_1 n'est atteint que pour des valeurs de T_1/T_2 supérieures à 2 alors que dans les autres cas le minimum est atteint pour des valeurs du rapport T_1/T_2 comprises entre 1,6 (cas isotrope) et 1,9.

δ) Mouvements couplés

Il est parfois possible de décomposer le mouvement en deux mouvements couplés. C'est le cas par exemple d'un groupe méthyle animé d'un mouvement de rotation, relié à un squelette animé quant à lui d'un mouvement de réorientation isotrope.

Ce modèle a été longuement décrit par WOESSNER (3,4) et repris récemment par ALLERHAND et ses collaborateurs (5) pour la relaxation du carbone 13.

.../...

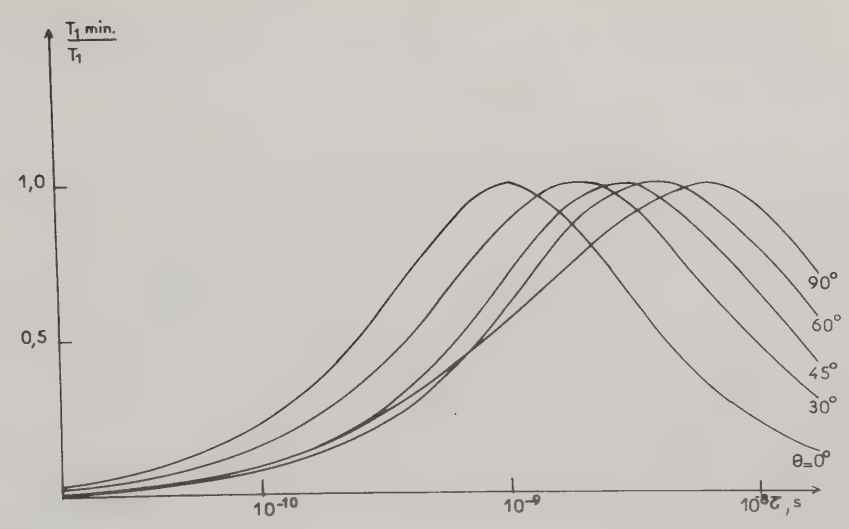


Figure 3 : Variation de T_{1mim}/T_1 en fonction du temps de corrélation pour différentes valeurs du cosinus directeur 1'. Modèle anisotrope. $R_2 = R_3$. $\sigma = R_1/R_2 = 10$.

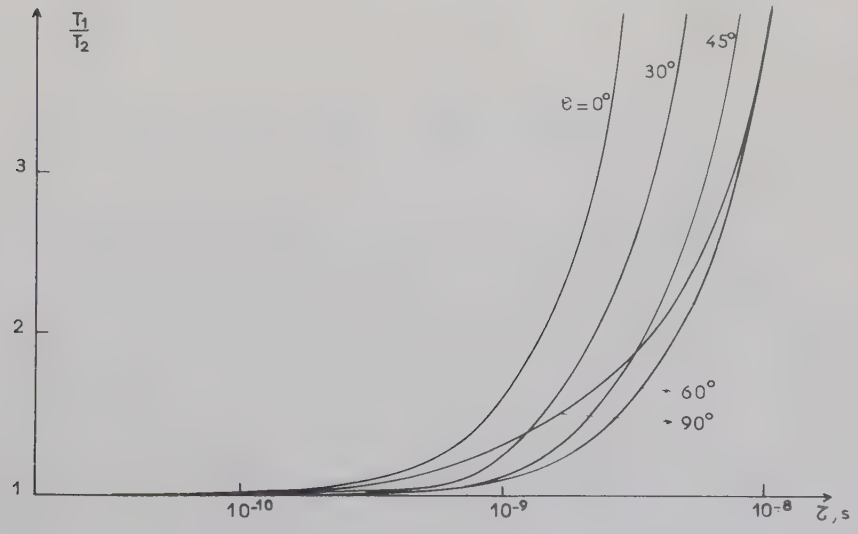


Figure 4 : Variation de T_1/T_2 en fonction du temps de corrélation pour différentes valeurs du cosinus directeur 1'. Modèle anisotrope. $R_2 = R_3$. $\sigma = R_1/R_2 = 10$.

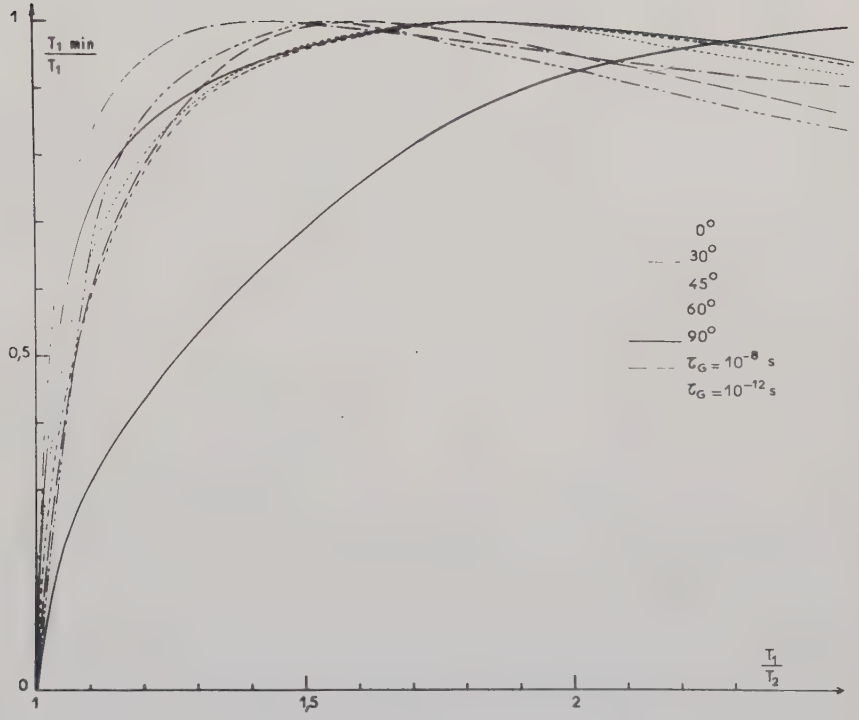


Figure 5 : Variation de T_{1min}/T_1 en fonction de T_1/T_2. Modèle isotrope $\theta = 0°$. Modèle anisotrope $\theta = 30°$, $45°$, $60°$ et $90°$. Modèle mouvements couplés $\tau_G = 10^{-8}$ s., 10^{-12} s.

Si τ_G et τ_R représentent les temps de corrélation qui caractérisent le mouvement interne de rotation et le mouvement de réorientation isotrope, les densités spectrales $J_h(\omega)$ peuvent se mettre sous la forme

$$J_h(\omega) = 2\chi_h \, f(\tau_R,\tau_G,\omega) \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6}$$

avec $f(\tau_R,\tau_G,\omega) = A \dfrac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} + B \dfrac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2} + C \dfrac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2}$

et $\quad \tau_B^{-1} = \tau_R^{-1} + (6\tau_G)^{-1}$

$$\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + 2(3\tau_G)^{-1}$$

$$A = \frac{1}{4}(3\cos^2\theta - 1)^2$$

$$B = 3\sin^2\theta\cos^2\theta$$

$$C = \frac{3}{4}\sin^4\theta$$

où θ est l'angle formé par le vecteur H - H et l'axe de rotation interne et r_{ij} la distance entre le proton i et le proton j.

Les temps de relaxation sont données par les relations

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{10}\gamma^4\hbar^2 \left[A \frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} + B \frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2} + C \frac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} + A \frac{4\tau_R}{1+4\omega^2\tau_R^2} + B \frac{4\tau_B}{1+4\omega^2\tau_B^2} + C \frac{4\tau_C}{1+4\omega^2\tau_C^2} \right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 \left[\frac{3}{5}A\tau_R + \frac{3}{5}B\tau_B + \frac{3}{5}C\tau_C + A \frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_R^2} + B \frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2} + C \frac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} + \frac{2}{5}A \frac{4\tau_R}{1+4\omega^2\tau_R^2} + \frac{2}{5}B \frac{4\tau_B}{1+4\omega^2\tau_B^2} + \frac{2}{5}C \frac{4\tau_C}{1+4\omega^2\tau_C^2} \right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad \text{(I.43)}$$

.../...

Dans le cas où les spins sont différents, proton et carbone 13 par exemple, les temps de relaxation T_1 et T_2 du ^{13}C s'expriment en fonction des fréquence de LARMOR ω_C et ω_H des deux types de noyaux et des temps de corrélation τ_R et τ_G :

$$T_1^{-1} = A\, T_{1R}^{-1} + B\, T_{1B}^{-1} + C\, T_{1C}^{-1}$$

$$T_2^{-1} = A\, T_{2R}^{-1} + B\, T_{2B}^{-1} + C\, T_{2C}^{-1}$$

avec

$$\frac{1}{T_{1j}} = \frac{1}{10}\hbar^2\gamma_C^2\gamma_H^2 K_j \sum_i \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad j = R,B,C$$

$$\frac{1}{T_{2j}} = \frac{1}{20}\hbar^2\gamma_C^2\gamma_H^2\left[K_j + 4\,\tau_j + \frac{6\tau_j}{1+\omega_H^2\tau_j^2}\right]\sum_i \frac{1}{r_i^6} \qquad \text{(I.44)}$$

γ_C et γ_H rapports gyromagnétiques du ^{13}C et du proton

$$K_j = \frac{\tau_j}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_j^2} + \frac{3\tau_j}{1+\omega_C^2\tau_j^2} + \frac{6\tau_j}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_j^2} \qquad \text{(I.45)}$$

r_i représente la distance C-H et la somme concerne tous les protons liés directement au carbone.

Les figures 6 et 7, tirées de la référence (5) donnent les variations de T_1 et T_2 en fonction de τ_R pour différentes valeurs de τ_G et pour $\omega_C = 9{,}48.10^7$ rad. sec^{-1}. On remarquera que si le minimum de T_1 apparait pour les différentes valeurs de τ_G à des grandeurs de τ_R sensiblement voisines, la valeur de T_1 min. varie assez considérablement.

La figure 8 (5) donne les variations de T_1 en fonction de τ_G pour différentes valeurs de τ_R. On notera la forme particulière des courbes pour $\tau_R < 10^{-7}$s.

Sur la figure 5, nous avons porté pour deux valeurs de τ_G ($\tau_G = 10^{-8}$ et 10^{-12}s) T_1min./T_1 en fonction de T_1/T_2.

3.- *Interaction quadrupolaire*

Un noyau de spin S > 1 est couplé avec le réseau par l'intermédiaire de l'interaction quadrupolaire. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

.../...

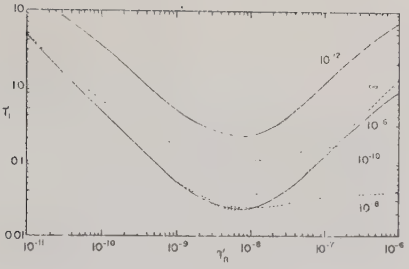


Figure 6

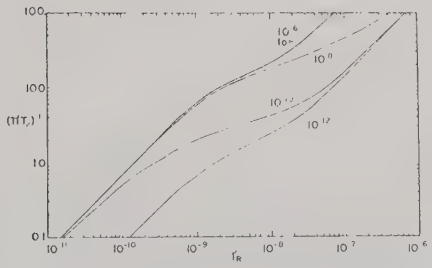


Figure 7

Variation de T_1 et T_2 en fonction de τ_R pour différentes valeurs de τ_G. Mouvements couplés.
$r_{C-H} = 1{,}09$ Å, $\omega_C = 9{,}48.10^{-7}$ rad. sec.$^{-1}$. (Réf. 5)

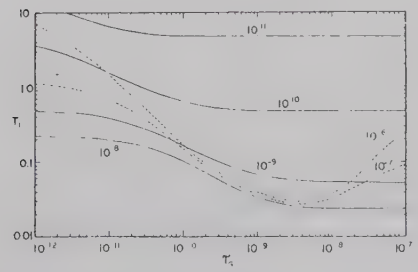


Figure 8 : Variation de T_1 en fonction de τ_G pour différentes valeurs de τ_R. Mouvements couplés. (Réf. 5)

$$\hbar H_1(t) = \sum_{h=-2}^{h=+2} F_h(t)\, A_h$$

avec

$$A_0 = \frac{1}{2S(2S-1)} \left[3S_z^2 - S(S+1) \right]$$

$$A_1 = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{1}{2S(2S-1)} \left[S_z S_{\pm} + S_{\pm} S_z \right]$$

$$A_2 = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{1}{2S(2S-1)} \left[S_{\pm}^2 \right]$$

et

$$F_0 = \frac{1}{2} e^2 q\, Q$$

$$F_{\pm 1} = 0$$

$$F_{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \eta\, e^2 q\, Q$$

où η est un paramètre d'asymétrie.

La constante de couplage quadrupolaire $e^2 q\, Q$ est le produit du moment quadrupolaire eQ du noyau et du gradient de champ eq auquel il est soumis. Elle dépend donc essentiellement de la structure chimique du composé. On peut la mesurer à l'état solide par résonance quadrupolaire pure ou à partir des dédoublements quadrupolaires en résonance magnétique.

Dans le cas particulier ou S = 1, on montre que les temps de relaxation T_1 et T_2 se mettent sous la forme

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right] (e^2 q\, Q)^2 \left[\tilde{J}(\omega) + 4\, \tilde{J}(2\omega) \right]$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{160} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right] (e^2 q\, Q)^2 \left[9\, \tilde{J}(0) + 15\, \tilde{J}(\omega) + 6\, \tilde{J}(2\omega) \right] \qquad \text{(I.46)}$$

où $\tilde{J}(0)$, $\tilde{J}(\omega)$ et $\tilde{J}(2\omega)$ sont les densités spectrales réduites.

Dans l'hypothèse d'un mouvement isotrope et pour un spin S = 1, les temps de relaxation quadrupolaire T_1 et T_2 sont égaux

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 qQ}{\hbar} \right)^2 \tau_R \qquad \text{(I.47)}$$

On notera par la suite le temps de relaxation quadrupolaire T_q.

.../...

Il n'est pas toujours possible de mesurer directement le temps de relaxation quadrupolaire de spin $S \geqslant 1$. Une méthode indirecte consiste à analyser la forme de raie d'un proton ($I = \frac{1}{2}$) couplé au spin S.

Lorsque deux spins différents I et S sont couplés par une interaction scalaire $h J \vec{I}.\vec{S}$, où J est la constante de couplage, le spectre de résonance du spin I est un multiplet d'ordre 2S + 1 dont les fréquences des composantes sont données par

$$\omega_I(m') = - \gamma_I H_0 + J m' \qquad (I.48)$$

avec $- S < m' < S$.

Si par suite des mécanismes de relaxation du spin S, $\omega_I(m')$ saute d'une des valeurs de la relation (I.48) à une autre avec une fréquence de saut Ω rapide par rapport à J, les différentes raies du multiplet vont se confondre et l'on observe alors une raie unique à la fréquence moyenne $-\gamma_I H_0$.

On montre que, lorsque la relaxation du spin S est le seul mécanisme d'élargissement des raies de résonance du spin I, l'expression analytique du spectre de résonance du spin I se met sous la forme

$$I(x) = \frac{45 + \bar{\eta}^{-2}(5x^2 + 1)}{225\, x^2 + \bar{\eta}^{-2}(34x^4 - 2x^2 + 4) + \bar{\eta}^{-4}(x^6 - 2x^4 + x^2)} \qquad (I.49)$$

ou $x = \frac{\Delta\omega}{J}$ et $\bar{\eta} = 5T_q J$

On peut introduire dans le calcul de la forme de raie une largeur phénoménologique T_2' liée aux inhomogénéités résiduelles. Le calcul numérique de la forme de raie pour différentes valeurs de T_q et T_2', et connaissant la constante de couplage J_{HD}

$$J_{HD} = \frac{J_{HH}}{6,55} \qquad (I.50)$$

a été programmé par KINTZINGER (6).

Les résultats pour T_2' infini et $T_2' = 1,06$ s. sont donnés sur la figure 9.

.../...

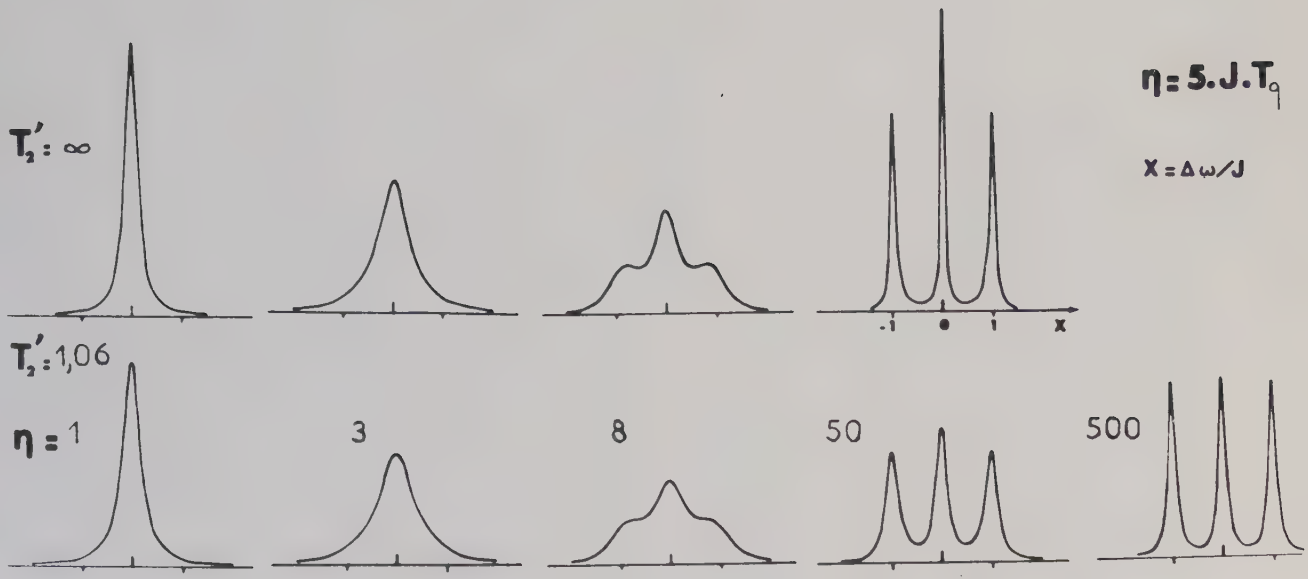


Figure 9 : Forme de raie d'un noyau de spin 1/2 couplé avec un noyau de spin 1
en haut : en prenant une largeur phénoménologique nulle
en bas : en prenant une largeur phénoménologique de 0,3 Hz. (Réf. 6)

4.- Effet OVERHAUSER

L'effet OVERHAUSER est une modification de l'intensité de la résonance liée aux changements de population des états de spin du noyau étudié lorsque les populations des états de spin d'autres noyaux couplés sont égalisées par saturation. Cet effet existe aussi bien pour des noyaux différents que pour des noyaux de même espèce mais de déplacements chimiques différents. On définit l'exaltation OVERHAUSER comme le rapport des intensités du signal en présence et en absence d'irradiation des noyaux couplés.

Nous considérons uniquement l'effet OVERHAUSER dans le cas de deux noyaux différents

^{13}C ($I = \frac{1}{2}$) et ^{1}H ($S = \frac{1}{2}$), appliqué à deux modèles :

- le modèle isotrope
- le modèle de deux mouvements couplés.

a) Mouvement isotrope

GRANT (7,8) et ses collaborateurs ont montré que si le mécanisme de relaxation est principalement dominé par l'interaction dipolaire carbone-proton et dans la mesure où le mouvement moléculaire de rotation est suffisamment rapide pour être dans les conditions de rétrécissement extrême, l'exaltation OVERHAUSER du ^{13}C est égale à 2,988. Lorsque le mouvement de réorientation est lent, l'exaltation atteint la valeur 1,153.

L'effet OVERHAUSER (EO) s'ecrit à partir de l'équation (I.35)

$$EO = 1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

et s'exprime en fonction du temps de corrélation τ_R :

$$EO = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{1}{K} \left[\frac{6\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2} - \frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_R^2} \right] \qquad (I.51)$$

La figure 10 (5) donne la variation de l'effet OVERHAUSER en fonction du temps de corrélation τ_R.

K a été défini par la relation (I.36).

.../...

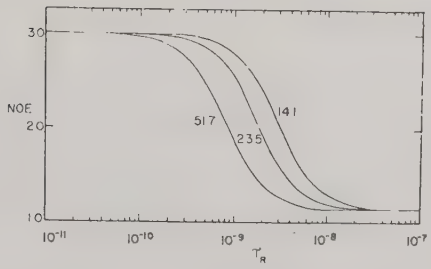


Figure 10 : Exaltation OVERHAUSER en fonction du temps de corrélation τ_R pour différentes valeurs du champ. Modèle isotrope.
$r_{C-H} = 1,09$ Å
Grandeur du champ 14,1 kG ($\omega_C = 9,48.10^7$ rad/sec.)
($\omega_H = 3,77.10^8$ rad/sec.)
23,5 kG ($\omega_C = 1,58.10^8$ rad/sec.)
($\omega_H = 6,29.10^8$ rad/sec.)
51,7 kG ($\omega_C = 3,48.10^8$ rad/sec.)
($\omega_H = 1,38.10^9$ rad/sec.) (Réf.5)

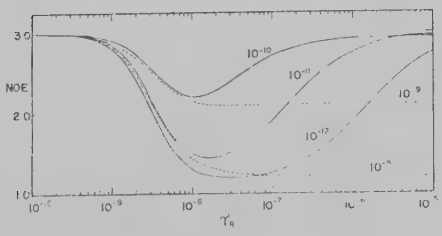


Figure 11 : Exaltation OVERHAUSER en fonction du temps de corrélation τ_R pour différentes valeurs de τ_G. Mouvements couplés.
$r_{C-H} = 1,09$ Å $\omega_C = 9,48.10^7$ rad/sec. (Réf. 5)

b) Mouvements couplés

Dans le cas d'un mouvement interne de rotation couplé à un mouvement de réorientation isotrope l'effet OVERHAUSER est donné par la relation

$$EO = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{A\phi_R + B\phi_B + C\phi_C}{AK_R + BK_B + CK_C} \qquad (I.52)$$

avec $$\phi_j = \frac{6\tau_j}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_j^2} - \frac{\tau_j}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_j^2} \qquad j = R,B,C \qquad (I.53)$$

Les K_j sont définis par les relations (I.45).

La quantité $1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C}\frac{\phi_R}{K_R}$ correspond à l'effet OVERHAUSER en l'absence de rotation interne.

On remarquera (figure 11) (5) que quelque soit la valeur de τ_G, le maximum de l'effet OVERHAUSER est atteint pour des temps de corrélation τ_R inférieurs à 10^{-9}s. Lorsque τ_R augmente, l'effet OVERHAUSER passe par un minimum pour des valeurs de τ_G telles que

$$\omega_C\tau_G \lesssim 0,1.$$

B.- Mesure des temps de relaxation T_1 et T_2

1.- *Mesure de T_1 par passage adiabatique rapide*

Une des premières méthodes employée pour la mesure du temps de relaxation T_1 a été celle du retour de saturation décrite par VAN GEET et HUME (9, 10). Cependant, l'existence de phénomènes transitoires ne rendait possible son utilisation que dans un petit domaine de T_1.

Afin de pouvoir effectuer des mesures sélectives du temps de relaxation T_1, nous avons adapté sur le spectromètre haute résolution VARIAN HA 100 du laboratoire la méthode du passage adiabatique rapide (PAR).

a) Principe : théorème adiabatique

Le principe de cette méthode consiste à faire passer, en présence d'un champ radiofréquence H_1 de fréquence ω, le champ continu H_0 par la valeur de résonance

$$H_0^* = -\frac{\omega}{\gamma} .$$

Au cours de ce passage, l'aimantation nucléaire reste parallèle au champ efficace.

Pour des spins libres, la condition adiabatique est donnée par la relation :

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2 \qquad \text{(I.54)}$$

Cette condition reste valable si l'on a une distribution des fréquences de résonance car l'inégalité (I.54) est indépendante de la largeur de la fonction de distribution. En effet, si $H_1 \gg \Delta H$, tous les spins sont à la résonance pratiquement en même temps et l'inhomogénéité du champ qui est à l'origine de la distribution des fréquences de LARMOR est sans effet sur la valeur maximum de l'aimantation transversale alors égale à M_0.

.../...

Si les spins ne sont pas libres, il est nécessaire de supposer que les effets de la relaxation sont négligeables pendant le temps θ de passage à travers la résonance :

$$\theta \simeq \frac{H_1}{dH_0/dt} \ll T_1, T_2 \qquad (I.55)$$

Les conditions à remplir pour le passage adiabatique rapide sont par conséquent données par les inégalités :

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1}\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1 \qquad (I.56)$$

Le principe de l'expérience se décompose en trois phases :

1) on effectue plusieurs balayages à travers la résonance avec un champ rf H_{1e} faible ;

2) au cours d'un seul balayage, le champ rf est porté à une valeur H_{1a} très supérieure à H_{1e}. Pendant ce passage, l'aimantation nucléaire reste parallèle au champ efficace. Or à la fin du balayage le champ efficace est antiparallèle au champ statique H_0 : on a ainsi procédé au renversement de l'aimantation nucléaire ;

3) le champ rf revient à sa valeur initiale H_{1e} et l'on observe le retour de l'aimantation nucléaire à sa valeur initiale par des balayages successifs, appelés "échantillonnage", à travers la résonance.

Les conditions sont telles que la grandeur de l'aimantation n'est pas modifiée par le champ efficace et le signal d'induction nucléaire observé au cours de l'échantillonnage est proportionnel à l'aimantation instantanée dont on pourra ainsi suivre le retour à sa valeur initiale. Le retour à l'équilibre dépendra des mécanismes de relaxation.

Si l'on compare cette méthode aux méthodes de pulses que nous exposons par la suite, on peut considérer le passage adiabatique comme un pulse de 180° puisqu'il retourne l'aimantation nucléaire et les passages d'échantillonnage comme des pulses de 90° qui permettent la mesure d'une aimantation transversale proportionnelle à M_0.

b) Exemple

Monsieur J.P. BEYL (11) à mis au point au laboratoire un ensemble semi-automatique de mesure du temps de relaxation T_1 par passage adiabatique rapide suivi d'échantillonnage.

.../...

Après avoir choisi les conditions satisfaisant aux inégalités (I.56) :

- largeur du balayage
- grandeur du champ H_1 pendant le PAR et pendant l'échantillonnage
- vitesse de passage à travers la résonance

l'appareil de J.P. BEYL permet la mise en route automatique

- de la séquence d'échantillonnage choisie (16, 32 ou 64 passages),
- du passage adiabatique rapide après le 4ème balayage
- de l'enregistreur rapide
- de la mesure du temps de balayage.

La figure 12 montre un exemple d'enregistrement effectué sur les protons d'eau dégazée à température ordinaire. La pente de la droite

$$\log h = \log \left[M_0 - M(t) \right] = f(t)$$

donne le temps de relaxation T_1.

c) Remarques

La méthode de mesure du temps de relaxation T_1 par passage adiabatique rapide est très commode et donne de bons résultats. Il faut cependant souligner ses limites :

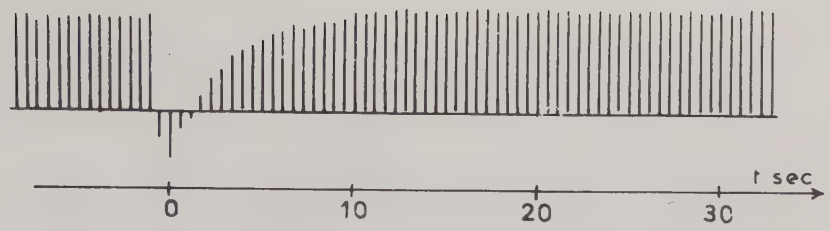
- d'une part cette méthode est quelquefois trop peu sélective. Lorsque le spectre de résonance présente plusieurs raies très proches les unes des autres, il n'est pas toujours possible de pouvoir différencier, après enregistrement, les différentes raies du spectre ;
- d'autre part cette méthode ne permet pas des mesures de T_1 inférieures à 0,1 seconde.

2.- *Mesure de T_2 à partir des largeurs de raie*

La solution de l'équation de BLOCH (I.30) dans le cas d'un régime permanent est obtenue en posant

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$$

.../...



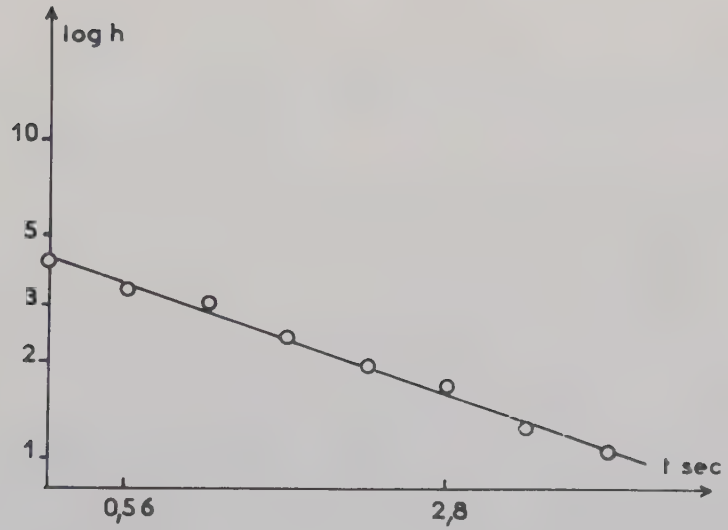


Figure 12 : Passage adiabatique rapide suivi d'échantillonnage sur les protons de l'eau dégazée à température ordinaire. La pente de la droite donne le temps de relaxation T_1 = 2,85 sec.

et si le passage à travers la résonance est suffisamment lent devant les temps de relaxation, les composantes de l'aimantation nucléaire sont données par les relations :

$$M_x = \frac{\Delta\omega\ \gamma\ H_1\ T_2^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2\ T_1 T_2}\ M_0$$

$$M_y = \frac{\gamma H_1\ T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2\ T_1 T_2}\ M_0 \qquad \text{(I.57)}$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (\Delta\omega\ T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2\ T_1 T_2}\ M_0$$

avec $\Delta\omega = \omega - \omega_0$

M_y représente le signal d'absorption en quadrature avec le champ radiofréquence H_1.

Dans le cas d'une saturation négligeable, c'est-à-dire pour une valeur du champ radiofréquence H_1 telle que

$$\gamma^2\ H_1^2\ T_1\ T_2 \ll 1$$

la composante M_y de l'aimantation s'écrit

$$M_y = \gamma\pi\ H_1\ M_0\ f_{T_2}(\Delta\omega)$$

avec $$f_{T_2}(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi}\ \frac{1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \qquad \text{(I.58)}$$

$f_{T_2}(\Delta\omega)$ est une fonction de LORENTZ normalisée de demi-largeur à mi-hauteur égale à $1/T_2$ (en radian/seconde) soit si l'on exprime la relation (I.58) en HERTZ :

$$f_{T_2}(\Delta\nu) = \frac{2T_2}{1+4\pi^2\Delta\omega^2 T_2^2} \qquad \text{(I.59)}$$

la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ exprimée en HERTZ est dans ce cas :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \qquad \text{(I.60)}$$

.../...

Par contre, lorsque la saturation n'est pas négligeable, l'absorption nucléaire peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{\pi \gamma H_1 M_0}{(1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} f_{T_2'} (\Delta\omega)$$

où $f_{T_2'}(\Delta\omega)$ est encore une fonction de LORENTZ mais de demi-largeur à mi-hauteur

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} (1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$$

Dans les conditions de saturation, c'est-à-dire pour une valeur de H_1 telle que

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \geq 1$$

on observe un élargissement du signal de résonance.

La relation (I.60) permet de déterminer dans le cas de raies simples, le temps de relaxation spin-spin T_2. Il est cependant nécessaire de faire remarquer que plusieurs facteurs contribuent à l'élargissement des raies de résonance :

- l'inhomogénéité du champ magnétique qui entraine une distribution de la fréquence de résonance
- les phénomènes d'échange chimique ou conformationnel.

On tient compte de l'inhomogénéité résiduelle en introduisant un terme de relaxation supplémentaire T_2^* :

$$\frac{1}{T_2 mes} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*}$$

Il est possible d'évaluer T_2^* en mesurant la largeur de raie d'un signal de résonance simple, le proton du chloroforme par exemple, dont le temps de relaxation T_2 est très long. La largeur du signal $\Delta\nu_{1/2}^*$ sera attribuée à l'inhomogénéité du champ magnétique :

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta\nu_{1/2}^*}$$

3.- *Saturation progressive*

Lorsque le spectre de résonance présente de nombreuses raies proches les unes des autres, une méthode de passage lent (9,10) permet la détermination du produit des temps de relaxation $T_1 \cdot T_2$. On tire des

.../...

solutions des équations de BLOCH en régime permanent (I.57) qu'en raie homogène le maximum du signal d'absorption varie comme

$$v_{max} = \frac{KH_1}{1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

alors qu'en raie inhomogène, en l'absence de variation de la forme de raie

$$v_{max} = \frac{K'H_1}{(1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}$$

où K et K' sont des constantes.

Les variations de $\left[v/H_1\right]^{-1}$ et de $\left[v/H_1\right]^{-2}$ en fonction de la grandeur du champ radio-fréquence H_1 permettent d'obtenir la moyenne géométrique $(T_1\ T_2)^{1/2}$. Les figures (13) et (14) donnent les résultats obtenus sur de l'eau dopée au sulfate de cuivre 16 mM en raie homogène et en raie inhomogène. On obtient dans les deux cas des résultats comparables :

$$(T_1\ T_2)^{1/2} = 0{,}14\ s.$$

Cette méthode présente cependant l'inconvénient majeur de n'être pas très précise en raison du nombre de facteurs qu'il est nécessaire de maitriser :

- vitesse de balayage
- grandeur du champ rf H_1
- homogénéité

4.- *Mesure du champ rf H_1*

Nous venons de voir que, pour les méthodes de passage adiabatique rapide et de saturation progressive, il était important de connaitre avec exactitude la grandeur du champ rf H_1 au niveau de la bande centrale et au niveau des premières bandes latérales.

.../...

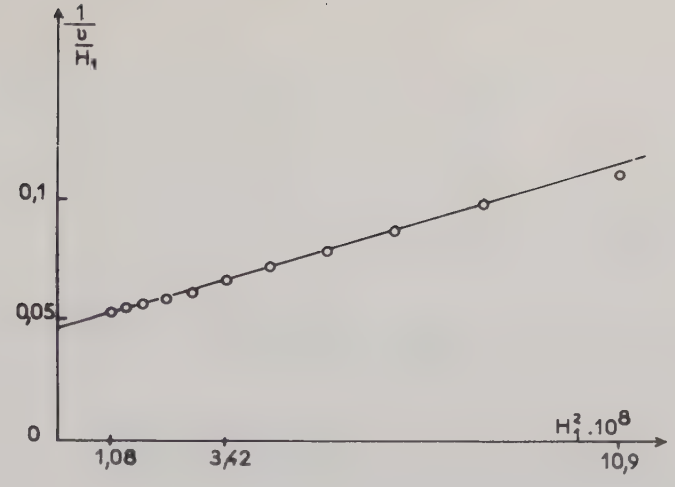


Figure 13 : Variation de $(v/H_1)^{-1}$ en fonction de H_1^2. Solution d'eau dopée au sulfate de cuivre 16 mM. Raie homogène. La pente de la droite donne le produit $T_1 \cdot T_2$.

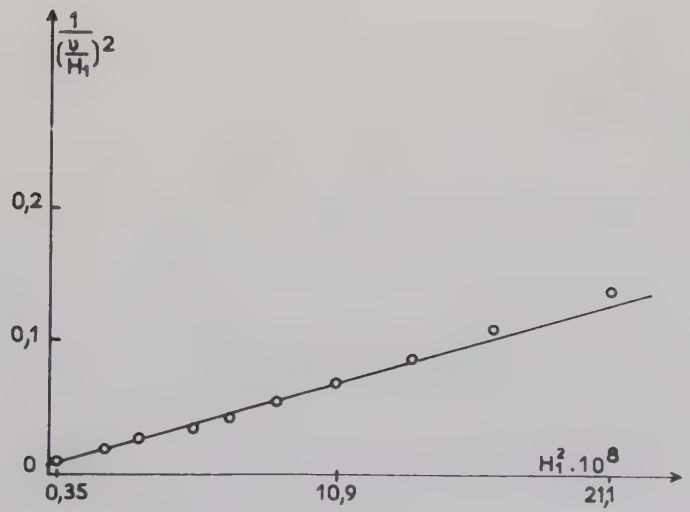


Figure 14 : Variation de $(v/H_1)^{-2}$ en fonction de H_1^2. Solution d'eau dopée au sulfate de cuivre 16 mM. Raie inhomogène. La pente de la droite donne le produit $T_1 \cdot T_2$.

a) Mesure de H_1 au niveau de la bande centrale

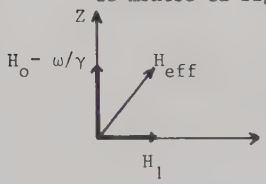
α) *Sans modulation 2K H_z*

Deux méthodes permettent dans ce cas d'obtenir la grandeur du champ H_1

- la méthode des bandes latérales
- la méthode de saturation progressive .

i) Méthode des bandes latérales

On considère le système de spins placé dans u^n référentiel tournant à la fréquence angulaire ω, fréquence du champ rf. $2H_1 \cos.\omega t$; la composante du champ rf. tournant à la fréquence angulaire $-\omega$ peut être négligée. Dans ce système de coordonnées, on obtient alors un champ statique efficace H_{eff} qui est la résultante des vecteurs $H_0 - \omega/\gamma$ le long de l'axe Z et H_1 le long de l'axe X, comme le montre la figure



avec $|H_{eff}| = \left[(H_0 - \frac{\omega}{\gamma})^2 + H_1^2 \right]^{1/2}$

La fréquence de LARMOR ω' dans ce système est donnée par :

$$\omega' = \gamma H_{eff} = \left[(\gamma H_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 \right]^{1/2}$$

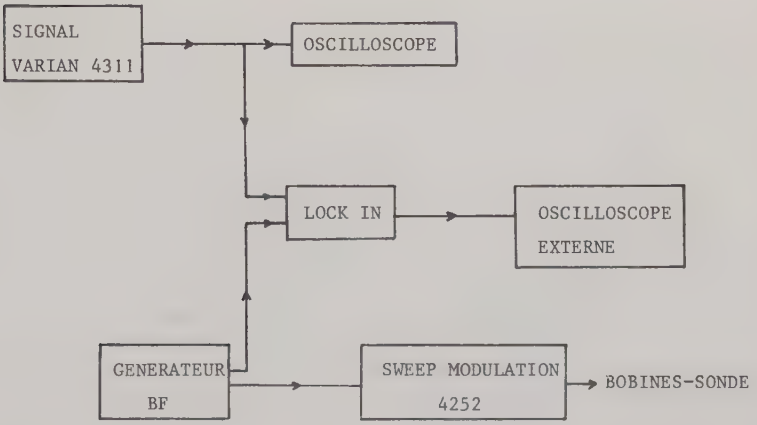
On peut obtenir la valeur de H_1 en ajoutant au champ statique H_0 une modulation de fréquence audio ω_m qui fera apparaître des bandes latérales pour deux valeurs de H_0 telle que la relation

$$\omega_m^2 = (\gamma H_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2$$

soit satisfaite.

.../...

Le montage expérimental utilisé est donné ci-dessous :



A la sortie du LOCK-IN, le signal est envoyé sur un oscilloscope extérieur. La phase étant réglée, le signal central disparait et on n'observe plus que les deux bandes latérales. On porte le carré de la distance entre les bandes latérales en fonction de ω_m^2 : l'intersection avec l'axe des abcisses donne $\gamma^2 H_1^2$.

Nous avons déterminé H_1 pour deux valeurs de l'atténuation. (figure 15). (Solution d'eau saturée au sulfate de cuivre).

A pleine puissance, les résultats sont très voisins et conduisent à une valeur de H_1 égale à 66,5 m G.

ii) Mesure de H_1 par saturation progressive

On étudie la variation de la hauteur d'un signal de résonance en raie inhomogène en fonction de H_1 d'un échantillon dont on connait le produit T_1 T_2.

Nous avons utilisé une solution d'eau dopée au sulfate de cuivre 4 m M $(T_1 T_2)^{1/2}$ = 0,33 s (10). (Figure 16).

Le champ H_1 déterminé par cette méthode est égal à 64,8 m G.

.../...

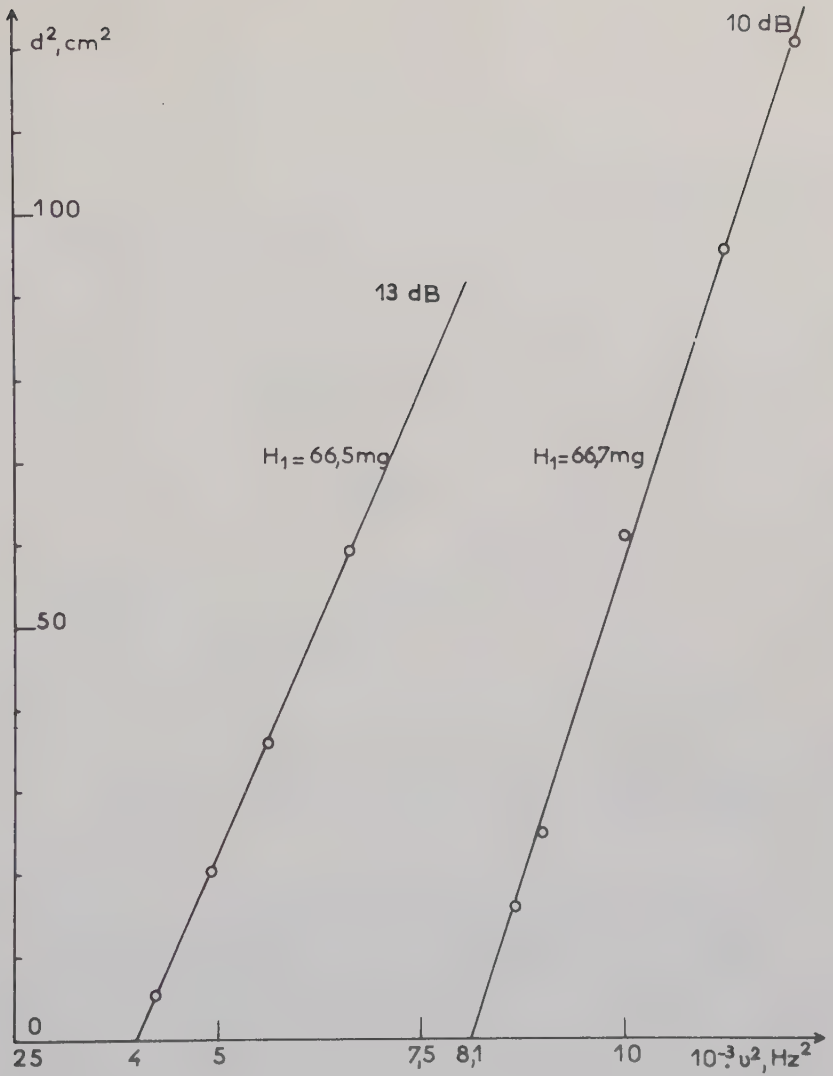


Figure 15 : Détermination du champ radio-fréquence H_1 : méthode des bandes latérales, pour deux valeurs de l'atténuation. L'intersection des droites avec l'axe des abcisses donne $\gamma^2 H_1^2$.
Solution d'eau saturée au sulfate de cuivre.

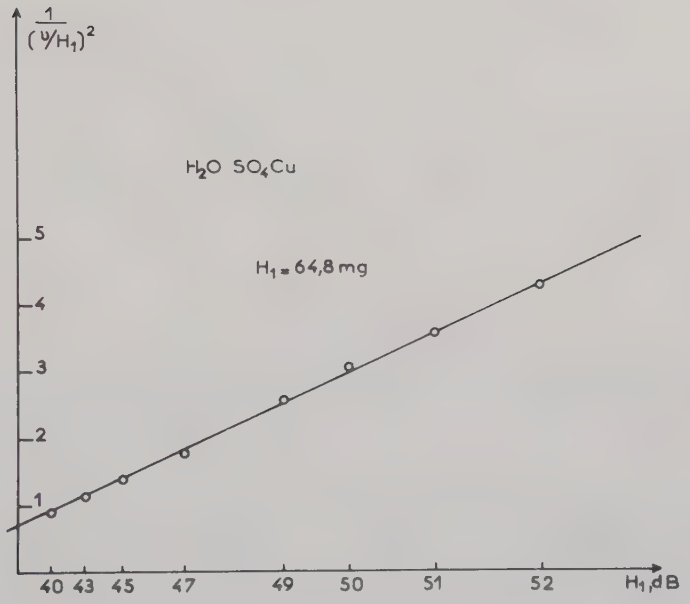


Figure 16 : Détermination du champ radio-fréquence H_1 : méthode de saturation progressive en raie inhomogène. Solution d'eau dopée au sulfate de cuivre 4 mM. La pente de la la droite donne $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$.
$(T_1 T_2)^{1/2}$ (H_2O SO_4 Cu) = 0,33 sec.

β) *Avec modulation 2kH$_z$*

Le champ magnétique est modulé sinusoïdalement à une fréquence audio ω_m. La forme du signal d'absorption qui apparait au niveau de la bande centrale est donnée par la relation :

$$v = \frac{2\gamma M_0 T_2 J_1(\beta) J_0(\beta) H_1 \Delta\omega \sin \omega_m t}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + (\gamma J_0(\beta) H_1)^2 T_1 T_2}$$

où $J_0(\beta)$ et $J_1(\beta)$ sont des fonctions de BESSEL et β le taux de modulation.

$$\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$$

Le champ radio-fréquence effectif est dans ce cas $J_0(\beta)H_1$. La variation de l'amplitude de modulation a été déterminée en mesurant la tension aux bornes des bobines de la sonde. Les valeurs extrêmes donnent des tensions de 60 mV et 80 mV.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les valeurs du champ effectif au niveau de la bande centrale mesurées par saturation progressive en raie inhomogène sur deux échantillons d'eau dopée au sulfate de cuivre (4 mM et 16 mM) pour les valeurs extrêmes de l'amplitude de la modulation 2 kH$_z$.

	Modulation m V	$J_0(\beta)\ H_1$ m G
$H_2O\ SO_4Cu$ 4mM raie inhomogène	60 80	27,8 12,7
$H_2O\ SO_4Cu$ 16mM raie inhomogène	60 80	26.1 10,6

.../...

Pour les deux solutions et pour des taux de modulation identiques, on obtient les mêmes valeurs de $J_0(\beta)\ H_1$ aux erreurs expérimentales près.

b) Mesure de H_1 au niveau de la première bande latérale

Avec la stabilisation protonique, le balayage s'effectue soit en champ soit en fréquence à travers les premières bandes latérales. Il est donc nécessaire, si l'on veut faire des mesures sélectives de temps de relaxation en adaptant les méthodes de FREEMAN, de connaître la grandeur du champ H_1 au niveau des premières bandes latérales.

Le signal d'absorption s'écrit :

$$v = \frac{\gamma M_0\ T_2 \left[J_0(\beta) - J_2(\beta)\right] J_1(\beta)\ H_1\ (\Delta\omega + \omega_m)\ \sin\omega_m t}{1 + \left[(\Delta\omega + \omega_m)T_2\right]^2 + \left[\gamma J_1(\beta)\ H_1\right]^2\ T_1\ T_2}$$

Le champ efficace est dans ce cas $J_1(\beta)H_1$.

Nous avons mesuré $J_1(\beta)H_1$ par saturation progressive en raie inhomogène en fonction de l'amplitude de modulation de l'oscillateur de balayage (ω_m = 2,5 kH_z) sur un échantillon d'eau $SO_4\ C_u$ 4 mM.

Pour un taux de modulation β variant de 0,1 à 1, $J_1(\beta)H_1$ varie de 2,2 mG à 43,3 mG.

Enfin, nous avons porté sur la figure (17), la courbe théorique normée à 1

$$\left[J_0(\beta) - J_2(\beta)\right]\ J_1(\beta) \text{ en fonction de } \beta,$$

ainsi que la variation du signal, normée à 1,

$$v = G\left[J_0(\beta) - J_2(\beta)\right]\ J_1(\beta)$$

en fonction du taux de modulation. Les points expérimentaux sont très proches de la courbe théorique.

.../...

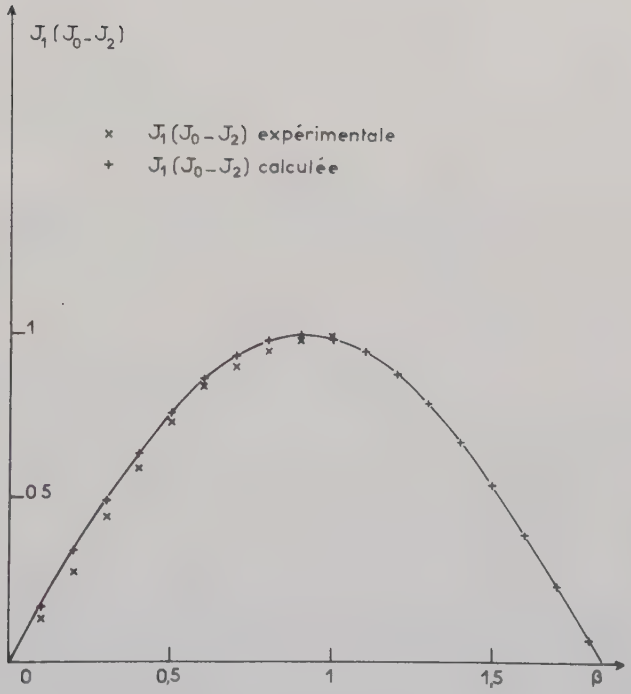


Figure 17 : Variation de $\left[J_0(\beta) - J_2(\beta)\right] J_1(\beta)$ en fonction du taux de modulation β.

5) *Mesure des temps de relaxation par écho de spin*

Dans le cas où les méthodes de relaxation sélective ne s'imposent pas, les méthodes par impulsion présentent de nombreux avantages, entre autre la possibilité de mesurer des temps de relaxation très courts (de l'ordre de la milliseconde) et d'étudier leur variation en fonction de la fréquence.

Selon la séquence de pulses choisie, on peut déterminer soit T_1 soit T_2.

a) Mesure de T_1 par écho de spin

Le principe de cette méthode consiste :

- soit à éliminer l'aimantation nucléaire dirigée suivant l'axe $\vec{oz}$ du champ statique H_0 par une ou plusieurs impulsions de 90° (figures 18 et 19)
- soit à renverser l'aimantation nucléaire dans la direction opposée au champ H_0 par un pulse de 180° (figure 20).

L'observation du retour à l'équilibre de l'aimantation se fait en général par une série de pulses de 90°.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode dite du "triplet" qui permet d'accélérer la mesure et qui comprend :

- une première impulsion de 90° qui a pour effet de situer le vecteur $\vec{M}$ dans le plan xoy,
- une deuxième impulsion de 180° qui a pour but d'éliminer le phénomène de dispersion des composantes de l'aimantation
- enfin une troisième impulsion de 90° qui retourne l'aimantation dans la direction du champ H_0.

Les séquences 90° - 180° - 90° sont ensuite multipliées comme le montre la figure 21.

b) Mesure de T_2 par écho de spin

Pour mesurer T_2, il est très commode d'employer la séquence de "CARR-PURCELL" [13] qui consiste, après une impulsion de 90°, à envoyer une série d'impulsions de 180° pour éliminer les phénomènes de dispersion, (figure 22).

.../...

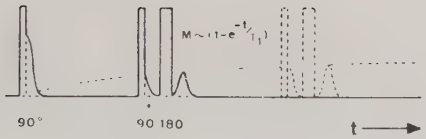


Figure 18

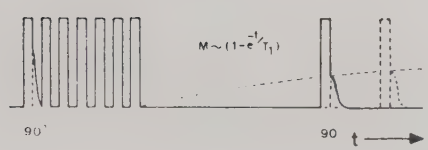


Figure 19

Mesure du temps de relaxation T_1 par écho de spin.

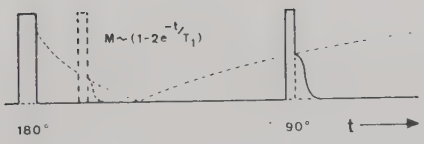


Figure 20 : Mesure du temps de relaxation T_1 par écho de spin. Renversement de l'aimantation nucléaire par un pulse de 180°

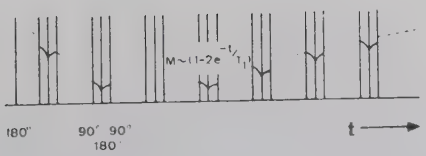


Figure 21 : Mesure du temps de relaxation T_1 par écho de spin. Méthode du "triplet".

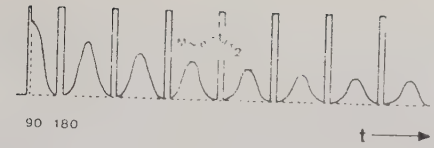
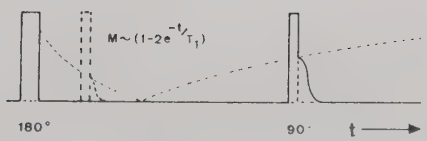


Figure 22 : Mesure de T_2 par écho de spin.
Séquence de "CARR-PURCELL".



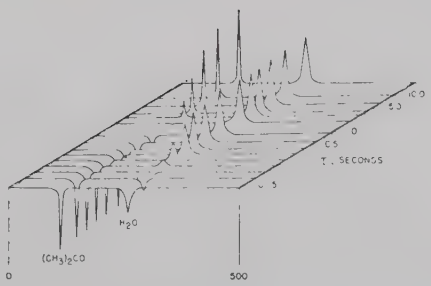


Figure 23 : Mesure de T_1 du ^{13}C par transformée de FOURIER.
Séquence 180°-t-90°.
Exemple de spectres obtenus pour différentes valeurs de t.

6.- Mesure du temps de relaxation T_1 par transformée de FOURIER

Le principe de la méthode consiste à analyser par transformée de FOURIER, le signal de précession libre consécutif à une impulsion de 90°. Le spectre de raies obtenu peut-être enregistré en RMN haute résolution.

La mesure de T_1 du ^{13}C par transformée de FOURIER a été abondamment décrite par FREEMAN et HILL (14.15). Le signal de précession libre obtenu après la séquence de pulses 180° - t - 90° est mis en mémoire dans un ordinateur. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, on répète la séquence 180° - t - 90° et le signal de précession libre ainsi accumulé est traité par la transformation de FOURIER. On observe alors un spectre partiellement relaxé et, en effectuant la même expérience mais pour des t différents, il est possible de déterminer les temps de relaxation T_1 des ^{13}C présents dans le spectre. La figure 23 montre la séquence 180° - t - 90° et un exemple de spectres obtenus pour chaque valeur de t.

Nous avons pu effectuer quelques expériences de ce type ainsi que nos mesures d'effet OVERHAUSER sur deux spectromètres VARIAN XL 100 au laboratoire de Chimie Organique Physique à Strasbourg (Pr. J.M. LEHN) et au CEN de Saclay (Dr CHACHATTY).

MODELES DE MOUVEMENT MICROBROWNIEN DES POLYMERES

Les fonctions d'autocorrélation et les densités spectrales calculées sur des modèles simplifiés ne peuvent a priori être utilisées pour des chaines macromoléculaires. En raison du grand nombre de degrés de liberté interne celles-ci possèdent en effet tout un spectre de temps de corrélation et il importe de connaitre non seulement leur distribution mais l'efficacité des modes correspondant pour le phénomène étudié (l'équivalent des règles de sélection). Le fait qu'il soit possible d'obtenir des spectres haute résolution de solutions diluées de polymères, mais souvent seulement au prix d'une élévation de température, indique que pour une chaine macromoléculaire isolée en solution, les mouvements les plus lents de la chaine capables de moduler efficacement l'interaction dipolaire entre les spins portés par la chaine ont des temps de corrélation de l'ordre de ω^{-1}, ω étant la fréquence circulaire de résonance, soit dans les conditions usuelles, de l'ordre de 10^{-9}s. Ce résultat est en accord qualitatif avec ceux que fournit l'étude de l'anisotropie d'émission d'un marqueur fluorescent porté par la chaine, phénomène gouverné par la fonction d'autocorrélation du même harmonique sphérique que la relaxation nucléaire. Pour ces deux phénomènes, l'indépendance du résultat en fonction de la masse moléculaire, dès que le degré de polymérisation dépasse quelques dizaines, a largement été démontrée. Compte tenu de ce caractère local du mouvement, on est alors tenté d'utiliser une fonction d'autocorrélation exponentielle pour en définir le temps de corrélation et étudier ses variations avec un paramètre extérieur : température, viscosité....

Les relations obtenues seront alors très difficiles à interpréter en terme de mouvement microbrownien de la chaine.

Il est en principe possible d'atteindre expérimentalement la forme de la densité spectrale. En résonance magnétique, l'étude de T_1, T_2 et $T_{1\rho}$ en fonction de la fréquence [16,17], en fluorescence l'étude de la décroissance des composantes polarisées (18) y conduisent directement. Les limitations sont cependant sévères :

- en polarisation de fluorescence, l'étude est restreinte à une décade environ par la largeur du flash excitateur et la durée de vie de fluorescence,

.../...

- en résonance magnétique nucléaire, les spectromètres haute résolution couvrent une gamme restreinte de fréquence entre environ 30 et 300 MH_z et ne sont pas directement adaptés à des mesures de temps de relaxation. Avec les méthodes d'impulsion non sélectives, il faut opérer sur des polymères portant un seul type de noyaux résonant , dans un solvant n'en portant pas, pour éviter les problèmes difficiles de séparation des contributions des différents noyaux. Les méthodes de relaxation dans le référentiel tournant ($T_{1\rho}$) permettent d'atteindre la partie moyenne fréquence (1 à 100 kH_z) de la densité spectrale tout en opérant à quelques dizaines de mégahertz.

Il est de toutes manières nécessaire d'appuyer cette étude sur les résultats obtenus sur des modèles approchés de mouvement microbrownien capables de guider le choix des expériences. Plusieurs revues récentes (19 à 22) ont été consacrées à ce problème, essentiellement dans l'optique des phénomènes viscoélastiques et de la relaxation diélectrique qui dépendent de fonctions d'autocorrélation plus simples. Nous insisterons dans ce chapitre sur les modèles pour lesquels une prévision est possible en relaxation nucléaire.

1.- *Modèles à sous chaine de Gauss*

Le modèle à sous chaine de Gauss a été introduit par ROUSE (23) et BUECHE (24). La chaine est remplacée par un ensemble de N sous chaines librement articulées. Chaque sous chaine est assez longue pour que, à l'équilibre, le vecteur $\vec{\sigma}$ joignant ses extrémités obéisse en première approximation à une fonction de distribution à probabilité gaussienne. On suppose que l'équilibre entre toutes les conformations caractérisées par une valeur de $\vec{\sigma}$ est infiniment rapide devant les temps de relaxation de $\vec{\sigma}$ (ce qui revient à négliger la partie haute fréquence de la densité spectrale). Le modèle est entièrement défini par la valeur quadratique moyenne à l'équilibre $\bar{\sigma}^2$ qui conditionne la valeur de la force de rappel d'origine entropique qui s'oppose à la variation de σ et par le coefficient de friction ξ des articulations. L'analyse du mouvement d'une telle chaine dans un gradient de vitesse conduit à une série de N modes normaux, dont les premiers sont schématisés sur la figure 24, caractérisés par des temps de relaxation

.../...

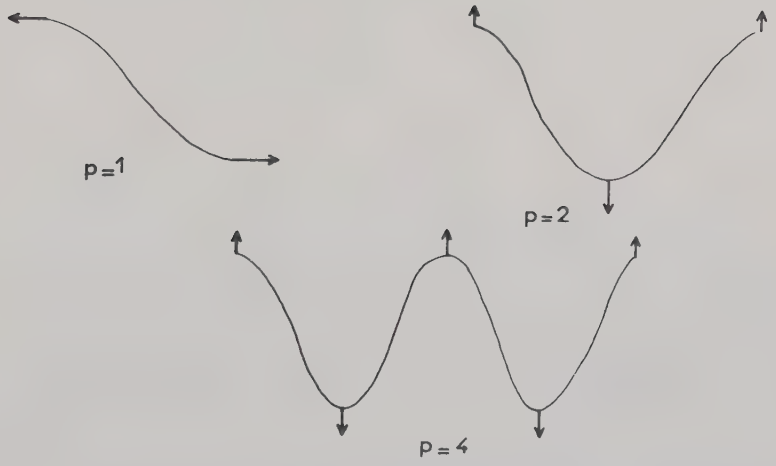


Figure 24 : Mouvement d'une chaine dans un gradient de vitesse. Schéma des premiers modes normaux.

$$\tau_p = \bar{\sigma}^2 \left[\frac{24kT}{\xi} \sin^2 \frac{p\pi}{2(N+1)} \right]^{-1} \qquad (II.1)$$

Chaque mode contribue pour $kT\tau_p$ à la viscosité de la solution qui s'écrit :

$$\eta_0 = \eta_s + nkT \sum_p \tau_p \qquad (II.2)$$

où n est le nombre de chaines par unité de volume et η_s la viscosité du solvant. On en déduit une relation entre le plus long temps de relaxation τ_1 et la viscosité intrinsèque $[\eta_0]$

$$\tau_1 = \frac{6\, M\, \eta_s [\eta_0]}{\pi^2\, RT} \qquad (II.3)$$

$$\tau_p = \tau_1 / p^2 \qquad p \gg 1 \qquad (II.4)$$

On peut donc, connaissant la loi de viscosité en fonction de la masse et l'ordre de grandeur du minimum de chainons nécessaires, compte tenu de la rigidité de la chaine exprimée par exemple par la longueur du chainon statistique ou la longueur de persistance, calculer l'ordre de grandeur du plus court temps de relaxation prévu par le modèle.

Mais il faut remarquer que le modèle de ROUSE prévoit que $[\eta_0]$ est proportionnel à M en contradiction avec l'expérience. ZIMM (25) a montré que l'introduction d'interactions hydrodynamiques conduit à une expression de $[\eta_0]$ proportionnelle à $M^{1/2}$ en accord avec l'expérience en solvant θ avec :

$$\tau_1 = \frac{M\eta_s [\eta_0]}{2{,}36\ RT} \qquad (II.5)$$

$$\tau_p = \frac{0{,}82\ \tau_1}{p^{3/2}} \qquad p \gg 1 \qquad (II.6)$$

On peut aussi évaluer le plus court des temps de corrélation τ_N compatible avec le modèle. Une compilation des lois de viscosité conduit à des temps minima de l'ordre de $10^{-6}\ \eta_s$ ce qui semble bien montrer que ces modes longs sont insuffisants pour rendre compte du rétrécissement extrême observé pour les solutions dans des solvants peu visqueux ($\eta_s \sim 10^{-2}$ poise) en résonance magnétique nucléaire haute résolution. Ceux-ci sont très probablement liés aux mouvements inter-

nes de la sous-chaine dont l'importance est reconnue, même dans les phénomènes dépendant essentiellement des modes longs, par la nécessité d'incorporer dans le modèle un terme de viscosité interne (26 à 31) qui exprime la contribution des modes locaux aux processus de dissipation d'énergie.

Cependant l'identification des temps de relaxation de la théorie de ROUSE-ZIMM aux temps de corrélation des mouvements de rotation susceptibles de moduler l'interaction dipolaire entre spins est purement qualitative. Une meilleure évaluation en est donnée par le calcul de la fonction d'autocorrélation :

$$\left\langle \frac{3\cos^2\theta_i(t) - 1}{2} \right\rangle = \left\langle \left[\frac{3}{2} \left(\frac{\vec{\sigma}_i(t).\vec{\sigma}_i(0)}{|\vec{\sigma}_i(t)||\vec{\sigma}_i(0)|} \right)^2 - 1 \right] / 2 \right\rangle$$

où $\vec{\sigma}_i$ est le vecteur joignant les extrémités de la i ème sous-chaine. On a, dans l'approximation de ROUSE

$$\left\langle \frac{3\cos^2\theta_i(t) - 1}{2} \right\rangle = \frac{2}{(N+1)^2} \sum_p \sum_q \sin^2 \frac{i\pi p}{N+1} \sin^2 \frac{i\pi q}{N+1} \exp\left(-\frac{\tau_p+\tau_q}{8\tau_p\tau_q}t\right), \qquad (II.7)$$

où les τ_p sont les temps de relaxation définis par la relation (II.1). On voit que les seuls modes efficaces sont ceux pour lesquels ip et iq sont simultanément voisins de $(2k+1)\frac{N}{2}$, et que par conséquent les temps de corrélation efficaces varient considérablement suivant la position le long de la chaine.

ULLMAN (32) a calculé explicitement la densité spectrale associée à l'interaction dipolaire de 2 spins supposés rigidement liés au vecteur $\vec{\sigma}_i(t)$ et distants de b_o

$$J_i^k(\omega) = \frac{16\chi_k}{N^2 b_o^2} \sum_p \sum_q \left[\frac{\frac{2\tau_p\tau_q}{\tau_p+\tau_q} \sin^2 \frac{i\pi p}{N+1} \sin^2 \frac{i\pi q}{N+1}}{1 + \omega^2 \left[\frac{2\tau_p\tau_q}{\tau_p+\tau_q} \right]^2} \right] \qquad (II.8)$$

.../...

avec $\chi_0 = \frac{2}{5}$ $\chi_1 = \frac{1}{15}$ $\chi_2 = \frac{4}{15}$

$J_i(\omega)$ dépend donc de i. La valeur moyenne sur i peut être évaluée numériquement après avoir remplacé τ_p et τ_q par leurs expressions en fonction de τ_1, p et q et effectué la sommation. Mais la remarque précédente sur la valeur élevée de τ_p et de τ_q par rapport à ω^{-1} reste valable. La contribution des modes "lents" à $J^0(0)$ peut cependant s'avérer importante et se révéler dans les valeurs comparées de T_1 et T_2.

L'analyse ci-dessus indique donc clairement que les modes efficaces de relaxation sont liés aux mouvements de renouvellement de conformation de la sous chaine que l'on ne peut analyser qu'à partir d'un modèle de structure locale.

2.- *Modèles de mouvement sur un réseau*

De nombreuses tentatives ont été faites pour partir d'un modèle de mouvements locaux et pour décrire le mouvement microbrownien d'une chaine comme une superposition de sauts locaux. Ce type de calcul, initié par VERDIER et STOCKMAYER (33) suppose le choix d'un réseau et de probabilité de saut pour différents types de réorientations locales. Les fonctions d'autocorrélation peuvent toujours être calculées sur machine par la méthode de MONTE CARLO. Dans les cas simples (réseau cubique, réseau diamant) et si l'on se limite

- à des modes locaux qui conservent le vecteur joignant les points du réseau entre lesquels à lieu le saut
- à une équiprobabilité de saut sur les différentes positions

le calcul peut être effectué sous forme analytique (34). On a ainsi montré que partant de la fréquence de saut élémentaire, le spectre des temps de relaxation est identique à celui du modèle de ROUSE, et que cette propriété est simplement liée à la connectivité de la chaine.

La fonction d'autocorrélation pour la relaxation nucléaire de 2 spins par modulation de l'interaction dipolaire s'écrit :

$$G^k(t) = \chi^k \sum_i \sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} P(\alpha,\beta)\, P(\alpha\beta,\alpha'\beta',t)\, \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{b^3 b'^3} \qquad \text{(II.9)}$$

.../...

où α et β sont les positions initiales des spins à la distance b, α' et β' les positions finales à la distance b', $P(\alpha,\beta)$ la probabilité pour les spins d'être en $\alpha\beta$, $P(\alpha\beta, \alpha'\beta', t)$ la probabilité des protons de passer de $\alpha\beta$ à $\alpha'\beta'$ en fonction du temps t et θ_i l'angle du vecteur $\alpha'\beta'$ avec $\alpha\beta$.

Le calcul explicite n'a été effectué (35) que pour le réseau diamant et des paires de spin rigidement liées au chainon, dont la distance ne varie pas (b = b').

Le calcul est simplifié du fait que dans ce cas $\left\langle \frac{3\cos^2\theta(t) - 1}{2} \right\rangle \simeq \langle \cos\theta(t) \rangle$ (alors que par exemple pour un mouvement de rotation isotrope $\left\langle \frac{3\cos^2\theta(t) - 1}{2} \right\rangle = \langle \cos\theta(t) \rangle^2$. Dans la terminologie de DUBOIS - VIOLETTE et COLL (35) la "mémoire d'orientation" se ramène à la "mémoire d'alignement". Dans l'approximation des temps longs, ces auteurs prévoient :

$$\langle \cos\theta(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-Wk^2 t}\, dk = \frac{1}{2\sqrt{\pi W t}} \qquad \text{(II.10)}$$

ce qui conduit

- en polarisation de fluorescence à une dépendance de l'inverse de la polarisation en $(W\tau_0)^{-1/2}$ (35), τ_0 étant le temps de vie de fluorescence,
- en résonance magnétique nucléaire, à une densité spectrale en $(W\omega)^{-1/2}$.

On remarque que dans ce modèle tous les modes de vecteur d'onde $k = \frac{\pi p}{N}$ contribuent également à la relaxation. En fait le résultat est fortement lié à la singularité du réseau diamant. Tout écart à cette stricte géométrie introduira une coupure dans la densité spectrale (35).

On peut évaluer W en remarquant

a) que si le spectre de type ROUSE est respecté $\tau_1 = \frac{N^2}{W}$ où N est ici le nombre de chainons dans la chaine. On trouve ainsi $W \sim 10^{-9}\eta_s$. Mais ce résultat est très approximatif puisqu'il néglige le rôle des interactions hydrodynamiques sur la valeur de τ_1 et implique que W est une fonction de la viscosité, un point qui sera examiné plus loin ;

.../...

b) en remarquant que si le mouvement microbrownien peut être décrit comme la superposition de mouvements élémentaires, la comparaison du déplacement quadratique moyen obtenu par simulation pour une chaine de N chainons inscrite dans un réseau diamant après X tirages au produit de la constante de diffusion de translation D_T par un temps t fournit $W = X/Nt$. MONNERIE (36) a ainsi obtenu en utilisant les constantes de diffusion de translation obtenues sur le Polyoxyéthylène $W = 3.10^{11}\ s^{-1}$. La remarque relative aux interactions hydrodynamiques et à la dépendance en viscosité s'applique également ici.

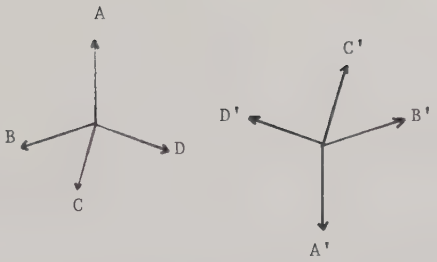
Avec ces valeurs, ce ne seraient plus les modes élémentaires ($W >> \omega$) qui seraient responsables de l'essentiel de la relaxation mais les modes pour lesquels $Wk^2 \sim \omega$. Une variation de viscosité ou de température n'entrainerait pratiquement aucune variation de T_1, mais un transfert des valeurs de k efficaces.

3.- *Modèles corrélés*

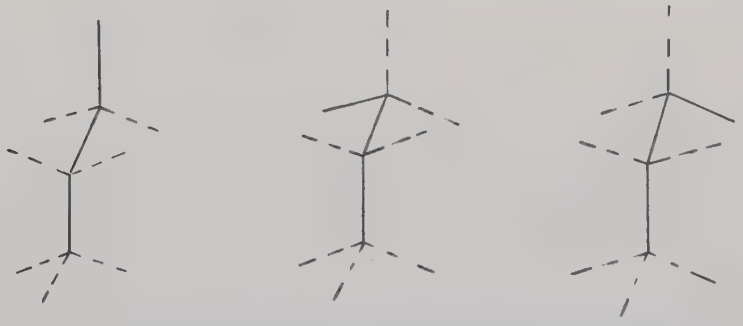
L'une des restrictions les plus importantes du modèle précédent est l'équiprobabilité des sauts qui transforment un ensemble de 3 ou 4 chainons sans modifier la position du vecteur joignant leur extrémités. Les mouvements sont ainsi totalement indépendants les uns des autres. En fait on sait que la description de la chaine en conformations locales trans et gauche (t, g^+, g^-) avec interactions entre plus proches voisins permet de rendre compte de manière satisfaisante de la statistique des chaines réelles. La structure hélicoïdale la plus stable est interrompue par des défauts, correspondant à des conformations de 4 segments d'énergie supérieure à la conformation régulière mais dont la différence est comparable à kT, les autres défauts étant pratiquement interdits.

Le renouvellement des conformations peut alors être décrit comme la migration d'un défaut le long de la chaine que l'on peut illustrer en considérant la chaine inscrite dans le réseau du diamant. Chaque liaison est représentée par un vecteur pris parmi un ensemble de 8 vecteurs qui caractérisent les orientations des arêtes du réseau :

.../...



Les figures suivantes donnent quelques exemples de conformation gauche +, gauche - et trans :



trans A C' A gauche + A C' B gauche - A C' D

Considérons une séquence gauche + séparée par un défaut trans :

$$\text{A C' B A' C B' } \underbrace{\text{A C' A}}_{t} \text{ B' C A' B C' A B' C}$$

Essayons de faire migrer le défaut trans par un mouvement coordonné de trois ou quatre liaisons :

$$\text{A C' B A' C B' A } \overset{1\ 2\ 3}{\underbrace{\text{C' B C' A A'}}_{t}} \text{ B}$$

impossible

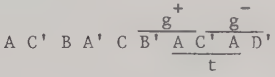
$$\text{A C' B A' C B' A } \overset{1\ 2\ 3\ 4}{\underbrace{\text{C' B C' A B'}}_{t}} \text{ B C'}$$

impossible

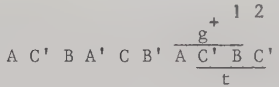
.../...

On constate qu'après avoir effectué un mouvement simultané de 3 ou 4 liaisons seulement, on aboutit à la succession de deux liaisons opposées A A' ou B B' ce qui est impossible.

Considérons maintenant deux séquences g^+ et g^- séparées par une liaison trans :



et faisons migrer le défaut trans :



On constate que la liaison trans C' B C' ne peut être suivie que par une liaison g^+ B C' A ce qui transforme la configuration de la chaine et fait apparaitre une configuration pratiquement interdite g^+g^-. De plus, on retrouve une succession A A' ou D D' après un mouvement élémentaire de 3 ou 4 liaisons.

Le renouvellement des conformations doit donc exiger le mouvement coordonné d'un nombre de chainons nettement supérieur à 4 pour que n'apparaisse aucune conformation intermédiaire interdite.

La description du mouvement devient alors très compliquée. Des modèles phénoménologiques de diffusion de défaut ont été étudiés par HUNT et POWLES (37) et par DE GENNES (38) et conduisent à des densités spectrales en $\omega^{-1/2}\ \tau^{1/2}$ dans la limite des basses fréquences. Une méthode utilisée par PAUL et MAZO (39) et par HEL FAND (40) consiste au contraire à étudier les sauts discrets sur le réseau du segment minimum nécessaire à la migration du défaut en traitant le reste de la chaine suivant le modèle gaussien. Dans un certain nombre de cas il semble que la fréquence du saut local soit peu modifiée par la présence de la chaine. W représenterait alors la fréquence vraie de passage par dessus la barrière de potentiel. Cette forme d'analyse a été utilisée par LIU et ULLMAN (41) qui comparent cette fréquence de saut et son énergie d'activation à la fréquence de torsion et à la barrière des potentiel déduit

.../...

des données Infra Rouge dans le cas du polyoxyéthylène.

De même STOCKMAYER identifie directement la fréquence de relaxation diélectrique à la fréquence de saut local, les dépendances avec le degré de polymérisation dans le domaine des petites masses étant attribuées à une rotation de l'ensemble de la molécule lorsque W est de l'ordre de grandeur de la constante de diffusion de rotation D_R de la chaine à conformation fixe. On a alors :

$$\frac{1}{\tau} = W + 6\, D_R.$$

4.- *Mouvement local et viscosité*

Suivant que l'on a à faire au passage de configurations locales par dessus une barrière de potentiel, le reste de la chaine ne changeant pas de conformation (migration d'un défaut) ou de mouvements impliquant la participation de modes collectifs (déplacement du reste de la chaine), on est tenté de supposer que le résultat dépendra ou non de la viscosité du milieu. Aussi, la "viscosité interne" a-t-elle été au départ supposée comme indépendante de la viscosité. Des expériences (42-43) de viscoelasticité montrent qu'il faut en fait la supposer également proportionnelle à la viscosité. PETERLIN (31) en a donné une explication imagée, mais une explication qui couvre tous les cas intermédiaires se trouve dans l'application de la théorie du passage d'un système brownien classique par dessus une barrière de potentiel (44). En s'aidant d'une remarque de CERF (29) la probabilité de saut P peut s'écrire :

$$P^{-1} = \tau \sim \frac{2\pi\beta}{\omega_A \omega_C} \left(1 + \frac{\omega_C}{\beta}\right) \exp \frac{U_0}{RT} \qquad \text{(II.11)}$$

où β est le coefficient de friction proportionnel à la viscosité du solvant, U_0 la hauteur de la barrière de potentiel ω_A et ω_C les fréquences circulaires associées à la courbure parabolique du fond et du sommet du puits. Ainsi le temps de corrélation peut présenter un terme indépendant de la viscosité mais pour des valeurs élevées du coefficient de friction que suppose tout déplacement latéral de la chaine, le coefficient de viscosité interne serait bien proportionnel à la viscosité.

.../...

L'exposé des différents modèles indique clairement qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle satisfaisant permettant de relier directement le temps de relaxation à une grandeur moléculaire caractéristique du mouvement microbrownien d'une chaine isolée. Nous nous sommes donc proposés dans ce travail de chercher par une approche expérimentale basée sur un choix judicieux de polymères, à répondre à trois questions :

1) Peut-on mettre en évidence la nécessité, pour interpréter les résultats de relaxation nucléaire des polymères, d'utiliser une fonction d'autocorrélation qui ne se ramène pas à l'un des modèles simples du premier chapitre ?

2) La variation de T_1 avec la viscosité du solvant dans le domaine du rétrécissement extrême présente-t-elle des anomalies qui confirmeraient les interprétations de certaines mesures de polarisation de fluorescence ?

3) Peut-on mettre en évidence une corrélation entre la fléxibilité de la chaine et le temps de relaxation nucléaire ?

ETUDE D'UNE SERIE DE POLYETHERS

La série des polyéthers : polyoxyméthylène $(CH_2-O)_n$, polyoxyéthylène $(CH_2-CH_2-O)_n$, polydioxolanne $(CH_2-O-CH_2-CH_2-O)_n$ a été choisie comme remplissant un maximum de conditions en vue d'apporter une réponse aux trois questions posées à la fin du chapitre précédent.

La séparation des CH_2 dans le polyoxyméthylène (POM) minimise les termes de relaxation dus à l'interaction entre les protons de divers groupes CH_2 dans la chaine. On peut obtenir le polymère monodeutéré pour des études de relaxation quadrupolaire. Ses solvants sont cependant rares et n'existent généralement pas deuterés. On a donc retenu le POM pour une étude systématique de la relaxation du proton, du ^3C et du deutérium qui sont gouvernées par la fonction d'autocorrélation de vecteurs différemment orientés par rapport au squelette de la chaine (H→H, C→H, axe du gradient de champ) et qui sont étudiées à des fréquences différentes.

Le polyoxyéthylène (POE) est au contraire soluble dans un grand nombre de solvants, dont les solvants deutérés courants. On peut couvrir ainsi une large gamme de viscosités. L'existence d'un seul type de noyaux chimiquement équivalents permet d'utiliser les méthodes d'impulsions non sélectives. C'est sur ce polymère qu'ont été signalées les anomalies d'anisotropie d'émission en fonction de la viscosité qui ont conduit à l'élaboration du modèle de sauts dans le réseau diamant.

Le polydioxolanne (PDO) peut-être considéré comme un copolymère alterné des deux précédents. On peut donc étudier de manière comparative la relaxation des motifs $-O-CH_2-O-$ et $-O-CH_2-CH_2-O-$ dans des polymères de flexibilité différente. La statistique de ces trois chaines est bien connue. L'énergie des défauts les plus probables par rapport à la structure hélicoïdale la plus probable est connue en terme de configurations locales discrètes trans et gauche (45).

.../...

A.- Etude du POM et de son homologue monodeutéré

1.- *Caractérisation des produits*

L'échantillon que nous avons principalement étudié est un polyformaldéhyde stabilisé par méthylation en bout de chaine, commercialisé sous le nom de DELRIN 500 par DU PONT DE NEMOURS. Sa caractérisation a été effectuée au CRM par DICK (46). Sa masse moléculaire moyenne en poids est de 75.000.

Nous avons également étudié un POM de masse moléculaire plus faible (23.000) qui nous a été fourni par W.H. STOCKMAYER (47).

L'échantillon monodeutéré est un produit MERCK - SHARP - DOME (Canada).

Les POM cristallins ne se dissolvent généralement qu'au dessus de leur température de fusion. Les seuls solvants à température ordinaire sont des solvants halogénés capables d'échanger des liaisons hydrogène avec le polymère. Nous avons ainsi utilisé l'hexafluoroisopropanol (HFIP), l'hexafluoroacétone sesquihydraté (HFA) et le parachlorophénol (PCP).

Le POM se dépolymérise facilement à partir des bouts de chaine (d'où la stabilisation de bouts de chaine dans le DELRIN) en particulier lorsqu'on élève la température. La solubilisation a donc toujours été effectuée à des températures inférieures à 100° et l'on vérifie par RMN l'absence de formaldéhyde dans la solution. On a également observé que le dégazage total accélérait considérablement la dépolymérisation. Il n'a pas été possible par conséquent d'éliminer l'oxygène dissous mais on a vérifié sur les solvants purs que sa contribution à la relaxation est négligeable (voir ci-dessous).

Les mesures ont toutes été effectuées à des concentrations comprises entre 1 à 3% domaine pour lequel on n'observe aucune variation systématique de T_1 et de T_2.

.../...

2.- *Résultats expérimentaux sur le POM*

a) Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes :

L'ensemble des mesures a été effectué :

- pour T_1 par passage adiabatique suivi d'échantillonnage ; le dépouillement fournit pour tous les cas des retours bien exponentiels ;
- pour T_2, à partir de la largeur de raie corrigée de la largeur de raie du solvant qui mesure la contribution de l'inhomogénéité résiduelle.

On a vérifié sur un certain nombre de solutions que les valeurs ainsi obtenues fournissent un bon accord avec la valeur du produit $T_1 T_2$ mesuré par saturation progressive en raie inhomogène (Tableau III.1)

	T°C	T_1 s. passage adiabatique	T_2 s. largeur de raie	$T_1 T_2$ s.^{2}	$T_1 T_2$ s.^{2} saturation
POM-HFIP 3%	25°	0,40	0,35	0,14	0,15
	30°	0,46	0,40	0,18	0,19
POM-HFIP 1%	30°	0,45	0,40	0,18	0,20
2%	30°	0,46	0,43	0,20	0,21
3%	30°	0,43	0,43	0,18	0,20
4%	30°	0,46	0,41	0,19	0,20

b) Variations de T_1 en fonction du solvant et de la température

Les valeurs de T_1 observées dans une série de solvants en fonction de la température ont été reportées sur la figure 25. Dans le domaine des températures accessibles les valeurs de T_1 sont comprises entre 0,1 et 2 secondes.

.../...

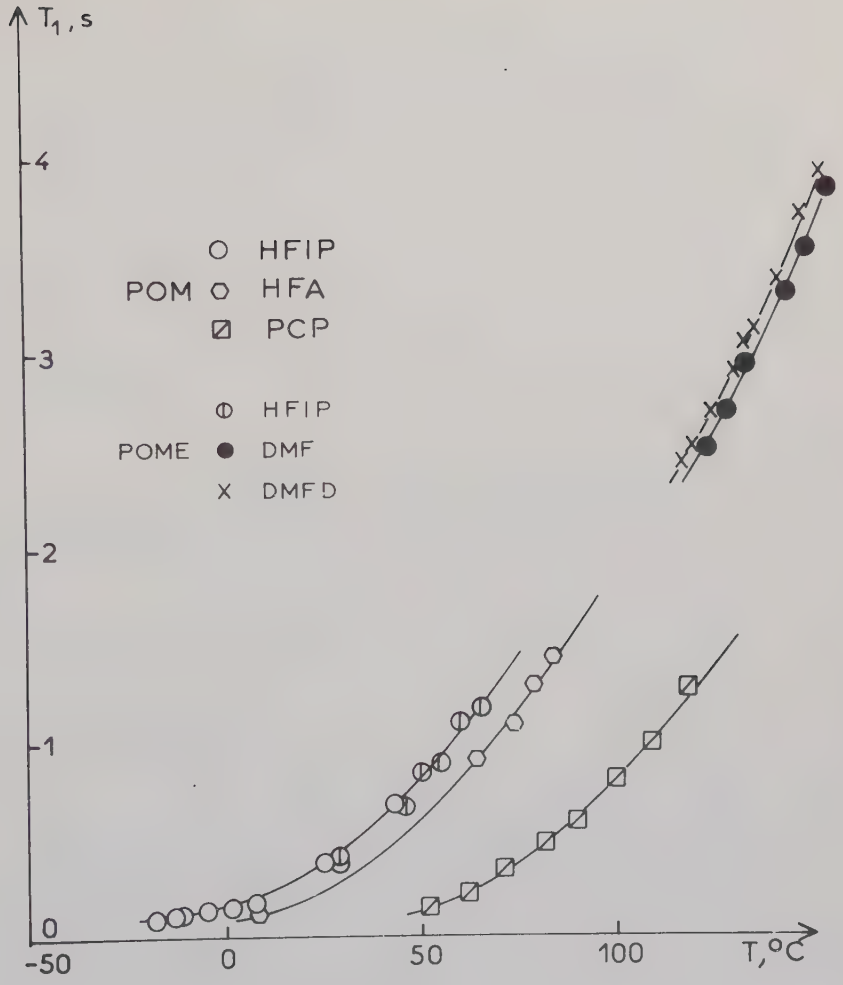


Figure 25 : Variation de T_1 du polyoxyméthylène en fonction de la température.

POM DELRIN 500 M_w = 75.000

POME M_w = 23.000

On peut vérifier que l'influence de l'oxygène dissous sur les valeurs obtenues est négligeable. Dans le cas de HFIP par exemple les temps de relaxation mesurés sur le solvant dégazé et non dégazé à 25°C sont respectivement de 3,7 et 3,3 secondes. On en déduit une contribution de l'oxygène

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{O_2} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{dégazé}} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{non dégazé}}$$

$$= 0{,}03\ s^{-1}$$

négligeable devant l'inverse du plus grand temps mesuré, voisin de $0{,}5\ s^{-1}$.

On a de même vérifié en comparant les résultats dans le DMF et le DMF deutéré que la contribution des interactions dipolaires intermoléculaires à la relaxation pouvait être négligée .

La comparaison des résultats obtenus dans HFIP sur les polymères de masse 75.000 et 23.000 n'indique aucune dépendance de la masse moléculaire.

c) Temps de relaxation T_2

Dans la plupart des cas, la largeur de raie $\Delta\nu_0$ due aux inhomogénéités résiduelles était de l'ordre de 0,3 - 0,4 Hertz connue à 0,05 Hz. Il est donc illusoire de vouloir utiliser pour la mesure de T_2 des largeurs de raie des protons du polymère inférieures à 0,6 Hertz, soit :

$$\frac{1}{T_2} = \pi\,(\Delta\nu - \Delta\nu_0)$$

$$\simeq (1 \pm 0{,}25)\,s^{-1}$$

La précision devient par contre très bonne pour des largeurs de raie supérieures à 1,5 Hertz.

Des mesures significatives n'ont donc été possibles que pour les solutions dans HFIP et HFA. La forme des raies peut être assimilée de façon satisfaisante à une lorentzienne. Les résultats sont reportés sur les figures 26 et 27.

.../...

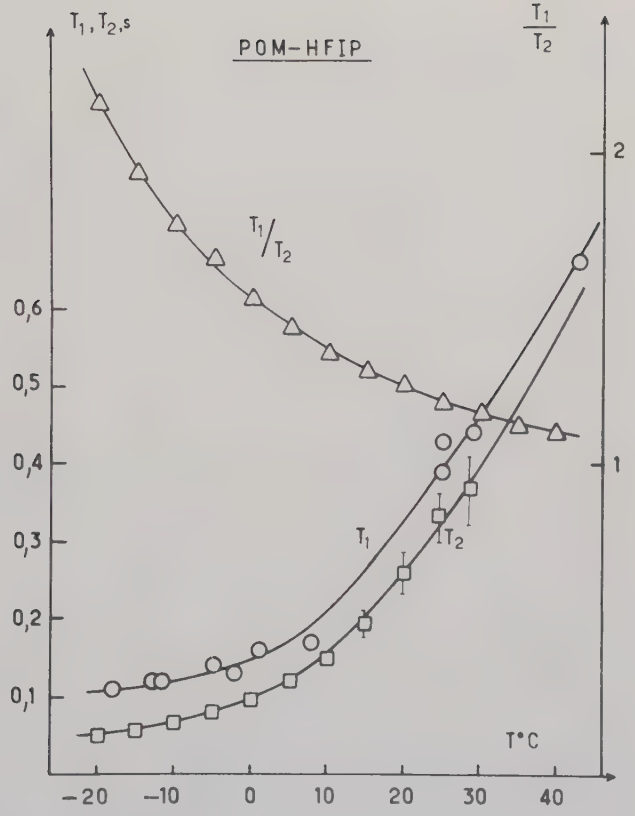


Figure 26 : Variations de T_1 et de T_2 des protons du POM en solution dans HFIP en fonction de la température.
Variation du rapport T_1/T_2 en fonction de la température.

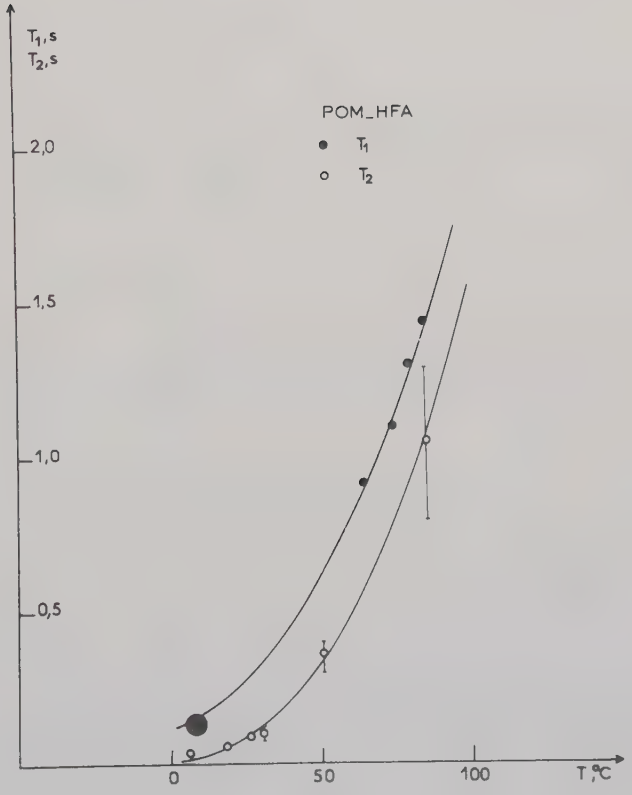


Figure 27 : Variations de T_1 et de T_2 des protons du POM en solution dans HFA en fonction de la température.

d) Etude de la relaxation du ^{13}C et de l'effet OVERHAUSER

Nous avons pu effectuer, grace à l'obligeance de Monsieur CHACHATTY au C.E.N. de SACLAY une mesure de temps de relaxation du ^{13}C par la méthode de la Transformée de FOURIER du signal partiellement relaxé avec un programme de pulses 180° - t - 90°.

Les mesures ont été effectuées avec découplage total des protons à une fréquence de 25,2 MHz sur une solution dans HFIP à la température normale de la sonde (≃ 30°C).

L'exploitation du retour exponentiel conduit à T_1 =(0,30 ± 0,03)sec.

Le rapport des intensités du signal de résonance en présence et en absence de découplage des protons fournit un facteur d'exaltation OVERHAUSER de 3

3) *Résultats expérimentaux sur le POM monodeutéré*

a) Analyse de la forme de raie du proton

La largeur de la raie du proton CHD du POM monodeutéré en solution dans HFIP en fonction de la température est portée sur la figure 28. Elle est corrigée de la largeur résiduelle des raies du solvant qui a été portée sur la même figure. Cette largeur passe par un minimum aux environs de 25°C. L'élargissement aux basses températures est dû au fait que l'on n'a pas complètement atteint le rétrécissement extrême. Aux températures élevées l'élargissement est dû à l'augmentation progressive du temps de relaxation quadrupolaire qui permet à l'interaction J_{HD} de contribuer à l'élargissement de la raie sans devenir pourtant assez long pour qu'apparaisse la structure en triplet.

La forme de raie dans la région haute température a été analysée en utilisant le programme de KINTZINGER. L'accord est bon pour une inhomogénéité de 0,45 Hz en bon accord avec la largeur résiduelle du solvant (figure 28) et une constante de couplage J_{HD} = 2,2 Hz correspondant à J_{HH} vicinal = 14,4 Hz. La figure 29

.../...

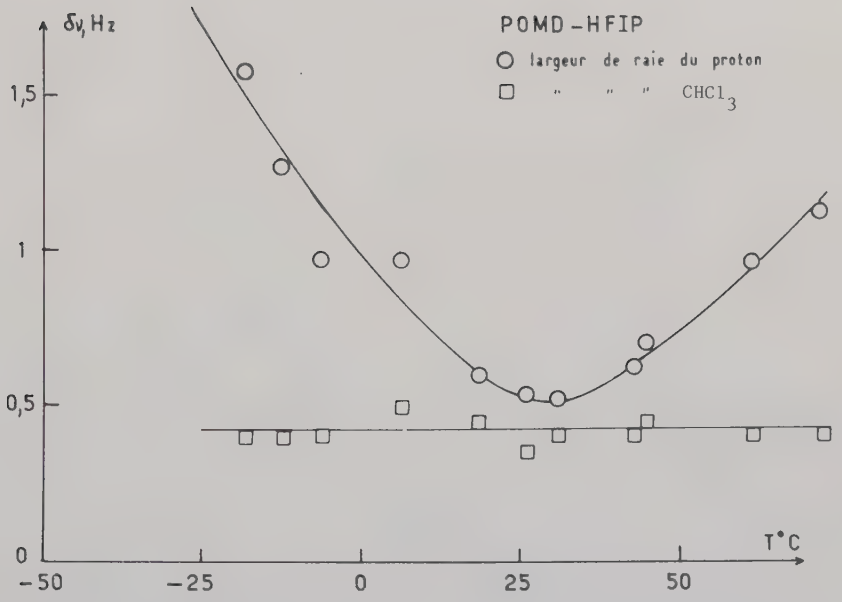


Figure 28 : Largeur de la raie du proton CHD du POM monodeutéré en solution dans HFIP.
Largeur résiduelle de la raie du proton du chloroforme.

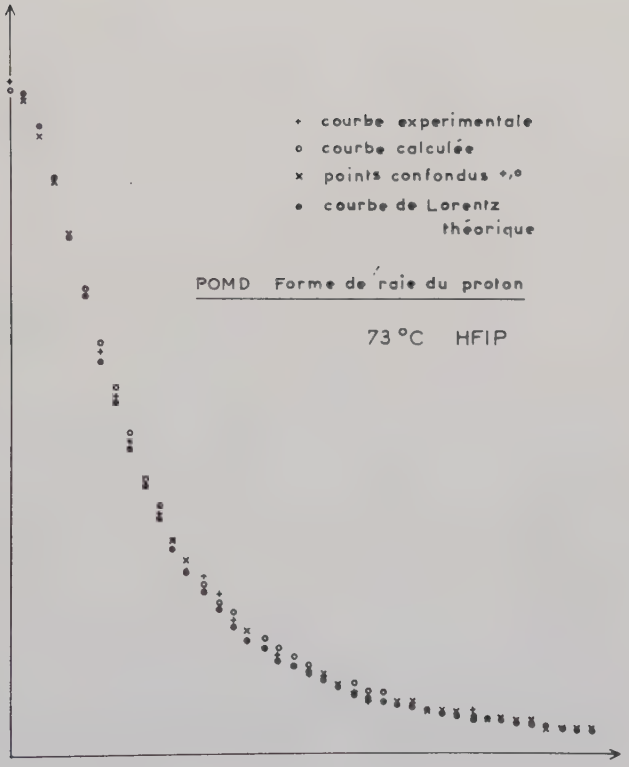


Figure 29 : Forme de raie du proton CHD du POM monodeutéré en solution dans HFIP.

T = 73°C

J_{HD} = 2,2 Hz, largeur phénoménologique de 0,45 Hz.

T_q = (21 ± 3) ms.

montre le résultat du dépouillement pour la mesure à 73°C. Les valeurs du temps de relaxation quadrupolaire sont données dans le tableau III.2

TABLEAU III.2

T°C	T_q ms
73°	21 ± 3
62°	19 ± 3
45°	14 ± 2

b) Essai sur la forme de raie du ^{13}C

Nous avons tenté d'obtenir sur l'appareil ^{13}C à transformée de FOURIER du C.E.N. de SACLAY une forme de raie du ^{13}C avec découplage du proton mais sans découplage du deutérium. On pouvait penser en effet (voir formule I.49) que l'augmentation de J_{CD} ($\frac{J_{CD}}{J_{HD}} \simeq 6\text{-}7$) pouvait compenser la réduction du facteur gyromagnétique ($\frac{\gamma_H}{\gamma_C} = 4$) pour qu'un élargissement notable et éventuellement l'amorce d'un triplet apparaisse. En fait on observe à la température de la sonde (30°C) un élargissement qui se traduit en particulier par un très mauvais rapport signal/bruit de fond. Il ne nous a pas été possible d'envisager une accumulation de quelques heures à température élevée.

c) Temps de relaxation du proton

Nous avons mesuré le temps de relaxation T_1 du proton sur le polymère monodeutéré dans HFIP et dans PCP (figure 30). Les valeurs de T_1 sont au moins cinq fois supérieures aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions sur le polymère non deutéré. Aux plus basses températures dans HFIP on retrouve le même rapport pour T_2 (-20°C : T_2 POM = 0,05 s ; T_2 POMD = 0,3 s). On remarquera que compte tenu des valeurs de T_q la relaxation par interaction scalaire Hydrogène-Deutérium (48) ne contribue ni à T_1 ni à T_2.

.../...

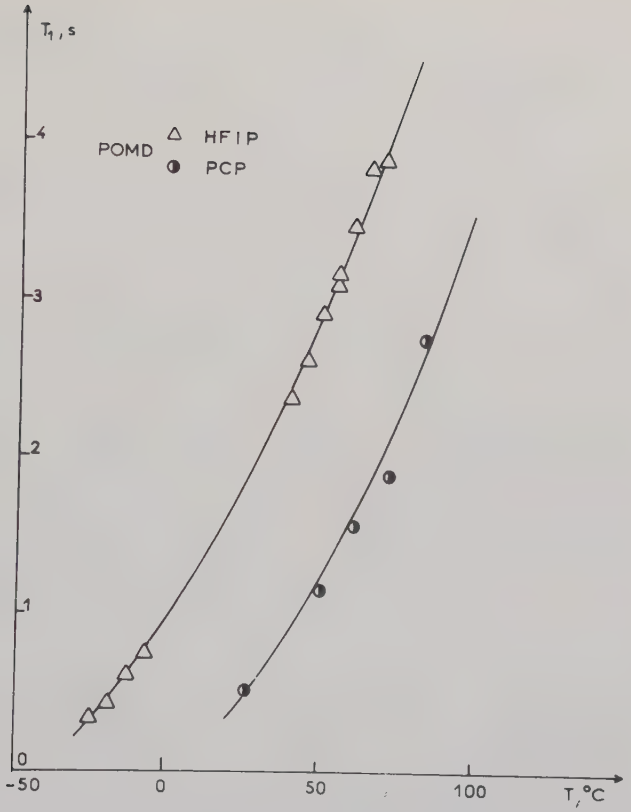


Figure 30 : Temps de relaxation T_1 du proton CHD du POM monodeutéré en solution dans HFIP et PCP.

4) *Discussion*

Avant de chercher à tirer des divers résultats obtenus ci-dessus une interprétation en terme de temps de corrélation, nous donnerons quelques indications sur la structure du POM.

a) Energie des conformations locales du POM.

La conformation cristalline du POM correspond dans la forme hexagonale à une hélice 9_5 (49) formée par la succession de chainons en conformation ... $g^+ g^+ g^+ g^+$ ... ou ... $g^- g^- g^- g^-$ ... La mesure des moments dipolaires des oligomères du POM (50,51,52) indique que la conformation trans possède une énergie de 1,7 kcal/mole par rapport à la conformation gauche. L'analyse de la statistique de la chaine en fonction de la température par le modèle d'ISING conduit à proposer comme défaut de plus basse énergie les conformations g^+tg^-, g^+tg^+, g^-tg^-. La chaine serait donc constituée de segments hélicoïdaux g^+ et g^- articulés sur des segments trans. La longueur moyenne des segments hélicoïdaux serait de 7 chainons. Les conformations g^+g^- et tt seraient pratiquement interdites.

b) Facteurs géométriques pour la modulation de l'interaction dipolaire par un saut local

Afin de nous assurer que l'interaction dipolaire modulée par le mouvement local est essentiellement celle entre les protons portés par un même atome de carbone nous avons calculé, pour divers sauts conformationnels, les facteurs géométriques intervenant dans l'expression (II.9)

La figure 31 précise les configurations locales. Les positions des protons H_{11} et H_{12} liés au C_1 sont g_1^+, g_1^-, t_1 , celles des protons H_{12} et H_{22} liés au C_2 sont g_2^+, g_2^-, t_2. Le tableau III.3 indique pour chaque conformation locale le facteur $2/b^6$. qui interviendrait dans le cas d'une rotation d'ensemble de la molécule comparé au terme $\frac{3\cos^2\theta - 1}{b^3\ b'^3}$ pour un changement local de conformation (les angles C - O - C et O - C - O sont très voisins et on a pris dans le calcul O - C - O = C - O - C = 109° (52)). Compte tenu de l'interdiction des conformations g^+g^-, on voit que la modulation due à l'interaction dipolaire entre protons portés par un même atome de carbone est bien l'interaction dominante.

.../...

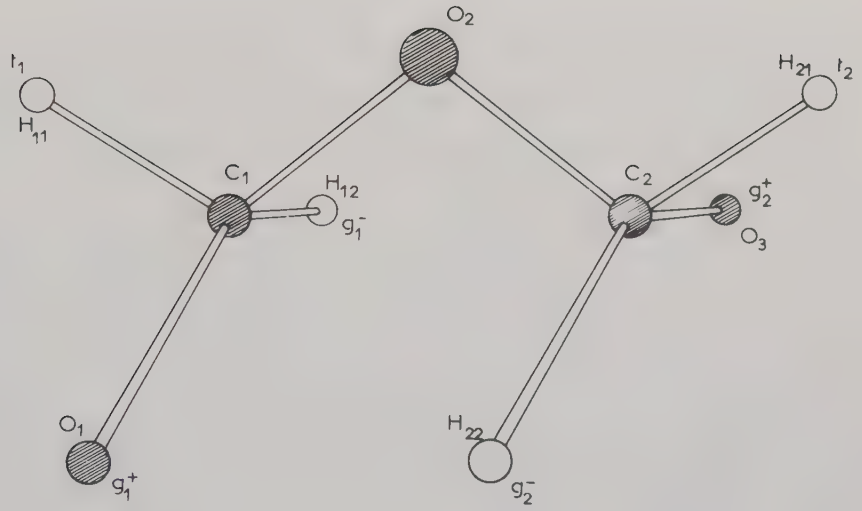


Figure 31 : Configurations locales du polyoxyméthylène.
Angles O-C-O = C-O-C = 109°.
r_{C-O} = 1,43 Å
r_{C-H} = 1,09 Å

TABLEAU III.3

état initial	b , Å	$\frac{2}{b^6}$	état final	b', Å	$\frac{3\cos^2\theta - 1}{b^3 b'^3}$
$t_1 t_2$	4,10	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$t_1 g_2^-$ $t_1 g_2^+$	3,56	$4,6 \cdot 10^{-4}$
$t_1 g_2^-$	3,56	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$t_1 t_2$ $t_1 g_2^+$	4,10 3,56	$4,6 \cdot 10^{-4}$ $6,3 \cdot 10^{-4}$
$g_1^+ g_2^-$	2,31	$132,3 \cdot 10^{-4}$	$g_1^+ t_2$ $g_1^+ g_2^+$	3,56 2,92	$25,9 \cdot 10^{-4}$ $28,6 \cdot 10^{-4}$
$g_1^+ g_2^+$	2,92	$32,5 \cdot 10^{-4}$	$g_1^+ g_2^-$ $g_1^+ t_2$	2,31 3,56	$28,6 \cdot 10^{-4}$ $11,2 \cdot 10^{-4}$
$g_1^+ t_2$	3,56	$9,8\ 10^{-4}$	$g_1^+ g_2^+$ $g_1^+ g_2^-$	2,92 2,31	$11,2\ 10^{-4}$ $25,9\ 10^{-4}$
$t_1 g_1^+$ $t_1 g_1^-$ $g_1^+ g_1^-$	1,79	$614,2\ 10^{-4}$	permutation	1,79	$-104,4\ 10^{-4}$

Les résultats obtenus sur le POM deutéré indiquent d'ailleurs bien que les modes de relaxation liés aux interactions entre protons portés par des carbones différents ou les mécanismes résiduels liés aux interactions avec le solvant sont pratiquement d'un ordre de grandeur plus petits.

c) Relation entre temps de relaxation et temps de corrélation

Les résultats obtenus sur le T_1 du proton en fonction de la température et du solvant indiquent clairement qu'aux basses températures et aux fortes viscosités T_1 tend vers une valeur minimum de l'ordre de 0,10 seconde (figure 25).

On peut comparer cette valeur à celle que l'on prévoit pour le mouvement isotrope de deux protons liés à un même carbone en faisant dans la relation (I.32) $r_{H-H} = 1{,}78$ Å et $\omega\tau = 0{,}616$ (soit pour notre fréquence de travail $\tau \simeq 1.10^{-9}$ sec.)

$$T_{1\ min} = 0{,}085\ s$$

Le calcul explicite des valeurs de T_1 au minimum à partir de l'expression I.39 montre que $T_{1\ min}$ augmente lorsqu'on passe du modèle de rotation isotrope au modèle de rotation anisotrope ou au modèle de mouvement interne de rotation lorsqu'il est rapide par rapport à la fréquence de résonance. De même les relations II.8 indiquent que l'étalement de la densité spectrale aurait pour effet d'augmenter la valeur minimum de T_1.

La remontée de T_1 aux températures élevées (et aux viscosités faibles) indique de plus que les temps de corrélation des mouvements qui modulent efficacement l'interaction dipolaire sont inférieurs à 10^{-9} s. Compte tenu de l'ordre de grandeur des valeurs calculées pour la rotation du vecteur joignant les extrémités de la sous chaine ($\tau \sim 10^{-6}\ \eta_s$), on doit admettre qu'il s'agit d'un mouvement local pris en compte dans le terme de viscosité interne.

.../...

L'ensemble des résultats indique donc que ces mouvements locaux ont un spectre de temps de corrélation relativement étroit qu'il est probablement correct d'approximer au voisinage du rétrécissement extrême par un temps de corrélation unique.

L'existence de modes plus lents apparait d'ailleurs dans le fait que les valeurs de $\frac{T_1}{T_2}$ au minimum sont supérieures à la valeur 1,6 prévue pour un mouvement isotrope et que T_2 ne devient égal à T_1 aux erreurs d'expérience près que pour $T_1/T_{1min} > 10$ (fig. 2). On a porté sur la figure 32 les valeurs de T_1/T_2 en fonction de T_{1min}/T_1 pour des modèles de mouvement anisotrope ou des mouvements internes couplés. Les points expérimentaux ne sont pas compatibles avec ces modèles.

Si l'on part de l'expression II.8 on voit par contre que, si une faible interaction dipolaire résiduelle (due par exemple à une légère anisotropie des mouvements locaux) reste modulée par les mouvements lents de la chaine, la pondération par les facteurs $(1 + \omega^2\tau^2)^{-1}$ limite son importance dans la densité spectrale $J(\omega)$ à la fréquence ω alors qu'elle peut se manifester dans $J(0)$ et contribuer à maintenir une différence appréciable entre T_1 et T_2 dans des conditions où T_1 est nettement supérieur à sa valeur minimum.

Il est intéressant de pousser cette analyse en cherchant à caractériser d'éventuels écarts à un modèle de rotation isotrope.

Ceux-ci devraient apparaitre si l'on cherche à interpréter par ce modèle les résultats obtenus :

- à des fréquence différentes
- pour des orientations différentes par rapport à la chaine du vecteur dont le mouvement de rotation module l'interaction responsable de la relaxation.

L'absence de solvants non protenés ne nous a pas permis d'effectuer par des techniques d'impulsion non sélectives des mesures de T_1 du proton en fonction de la fréquence ; mais les mesures effectuées sur le proton, le deutérium et le ^{13}C nous fournissent un moyen d'étudier simultanément les deux facteurs. On a rassemblé dans le

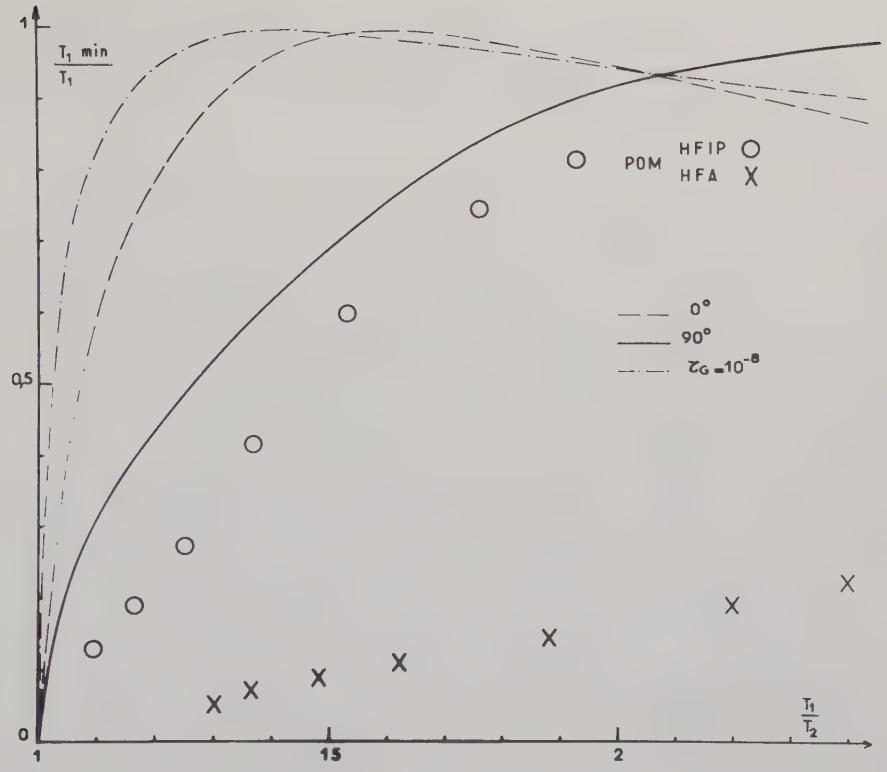


Figure 32 : Variation de T_{1min}/T_1 en fonction de T_1/T_2 du POM en solution dans HFIP et HFA.

Courbes théoriques : modèle isotrope $\theta = 0°$

modèle anisotrope $\theta = 90°$

mouvements couplés $\tau_G = 10^{-8}$

tableau III.4 les valeurs obtenues dans HFIP en calculant les temps de corrélation à partir du rapport T_{1min}/T_1 pour le proton et des formules en rétrécissement extrême pour le carbone 13 et le deutérium.

TABLEAU III.4

T°C	T_1 s 100 MHz proton	τ s.10^{10}	T_1 s 25,2MHz ^{13}C	τ s.10^{10}	T_q ms 100 MHz deutérium	τ s.10^{10}
30°	0,46±0,03	0,9±0,1	0,30±0,03	0,8±0,1		
45°	0,72±0,03	0,6±0,1			14±2	1,7±0,2
62°	1,08±0,04	0,4±0,05			19±3	1,2±0,3
73°	1,36±0,04	0,3±0,05			21±3	1,1±0,3

Les temps de corrélation déduits de T_q (formule I.47) ont été déterminés en prenant pour constante de couplage quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{h}$ du deutérium la valeur de 170 kHz utilisée par KINTZINGER[8]. Cette constante varie en effet peu d'un composé à l'autre (HDCO 170 kHz (53), C_6D_6 200 kHz (54)).

Si l'on compare les différentes valeurs de τ du tableau (III.4) on constate un accord satisfaisant entre les temps de corrélation déterminés à partir de la relaxation du proton et du carbone 13. L'accord est cependant moins bon lorsque l'on considère les résultats obtenus à partir de la relaxation du deutérium. Il faut cependant remarquer que l'analyse des raies par la méthode mise au point par KINTZINGER donne de bons résultats pour des valeurs du temps de relaxation T_q comprises entre 0,05 et 1 seconde et nos mesures qui sont de l'ordre de 0,02 s peuvent être entachées d'une assez grande imprécision.

d) Temps de corrélation du modèle isotrope et fréquence de saut

On peut justifier à postériori la description en terme de mouvement isotrope en examinant la fonction d'autocorrélation de la relation II.9. Si l'on néglige les termes d'interaction entre protons portés par des carbones différents on peut en effet écrire :

.../...

α) aux temps courts (on n'envisage qu'un seul saut)

$$P(\alpha\beta,\alpha\beta,t) = e^{-wt}, \quad \frac{3\cos^2\theta - 1}{b^3 b'^3} = 2/b^6$$

$$P(\alpha\beta,\alpha'\beta',t) = 1-e^{-wt}, \quad \frac{3\cos^2\theta - 1}{b^3 b'^3} = \frac{3(\frac{1}{3})^2-1}{b^6} = -\frac{2}{3b^6}$$

$$G^k(t) = \frac{\chi^k}{b^6}\left(\frac{4}{3}e^{-wt} - \frac{2}{3}\right)$$

ou αβ est la direction initiale du vecteur HH dans le réseau tétraédrique, α'β' n'importe quelle autre direction du réseau ; w est la fréquence de saut dans le réseau tétraédrique.

β) aux temps longs

$P(\alpha\beta,\alpha\beta,t) = P(\alpha\beta,\alpha'\beta',t) = p(t)$, le chainon intialement en αβ a la même probabilité d'occuper toutes les positions du réseau diamant. Ce mouvement suffit à moyenner l'interaction dipolaire. En effet

$$G^k(t) = \frac{\chi^k}{b^6}\left[2p(t) + 3p(t)\left(-\frac{2}{3}\right)\right] = 0$$

On voit qu'un premier saut suffit à moyenner la plus grande partie de l'interaction dipolaire. On peut essayer comme fonction d'autocorrélation

$$G^k(t) = \frac{\chi^k}{b^6}\left[\frac{4}{3}\exp\left(-t/\tau_1\right) - \frac{2}{3}\exp\left(-t/\tau_0\right)\right]$$

$\tau_1 = w^{-1}$, τ_0 est le temps caractéristique au bout duquel

- l'égalisation des probabilités de retrouver le chainon sur n'importe quelle direction du réseau,
- les écarts au réseau tétraédrique ($\cos\theta \neq \frac{1}{3}$) et les mouvements de rotation d'un ensemble de segments sans changement de conformation locale,

moyennent le reste de l'interaction dipolaire.

La situation est voisine de celle observée pour le modèle à rotation interne.

La densité spectrale correspondante est

.../...

$$J^k(\omega) = \frac{2\chi^k}{b^6}\left[\frac{4}{3}\frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{2}{3}\frac{\tau_0}{1+\omega^2\tau_0^2}\right]$$

conduisant à

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{8}\frac{2}{b^6}\left[\frac{1}{15}\left(\frac{4}{3}\frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{2}{3}\frac{\tau_0}{1+\omega^2\tau_0^2}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{4}{15}\left(\frac{4}{3}\frac{\tau_1}{1+4\omega^2\tau_1^2} + \frac{2}{3}\frac{\tau_0}{1+4\omega^2\tau_0^2}\right)\right]$$

à comparer à la formule isotrope

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{8}\frac{2}{b^6}\left[\frac{2}{15}\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{8}{15}\frac{\tau}{1+4\omega^2\tau^2}\right]$$

Pour que l'on obtienne une valeur de T_{1min} voisine pour les deux formules, il faut que τ et τ_0 soient voisins ce qui implique qu'il faut un petit nombre de sauts pour que soit perdue la mémoire d'orientation et que la valeur de τ que nous obtenons pour le modèle isotrope représente au maximum quelques fois le temps de vie d'une configuration locale.

Les valeurs obtenues pour τ paraissent alors faibles devant celles obtenues pour les sauts par dessus une barrière de potentiel pour une petite molécule. Ceci tient sans doute au fait que la structure de la chaine impose un remaniement coopératif d'un ensemble de segments, la diffusion d'un défaut ne pouvant généralement pas se faire par un simple échange d'orientation sur 3 chainons (voir chapitre II § 4) .

Il est alors également important de préciser la dépendance de τ avec la viscosité, la température et la structure de la chaine.

e) Variation du temps de corrélation avec la viscosité et la température

Les résultats obtenus dans les différents solvants indiquent clairement le rôle de la viscosité sur T_1 et donc sur les temps de corrélation. On a porté sur les figures 33 et 34 Log T_1=f(1/T)

.../...

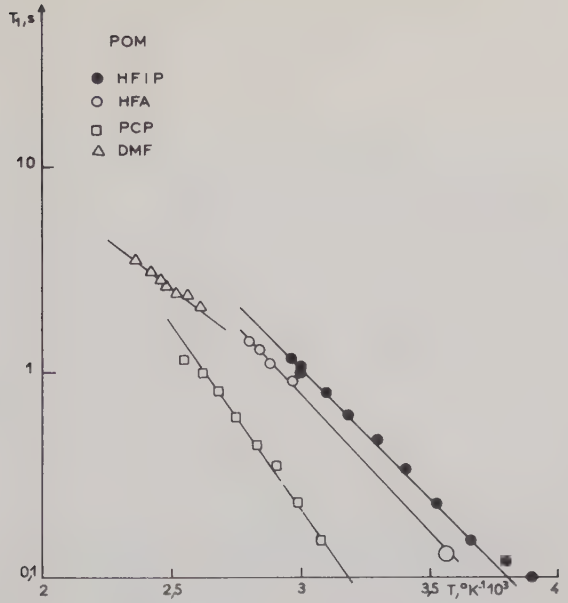


Figure 33 : Variation de Log T_1 en fonction de 1/T des protons du POM.

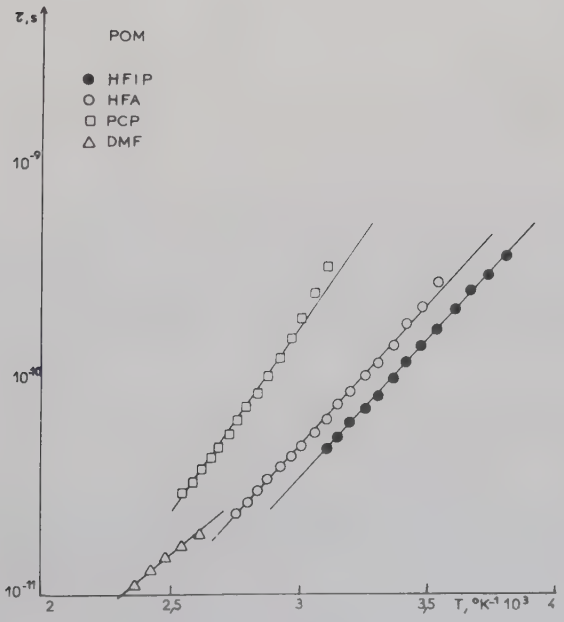


Figure 34 : Variation de Log τ en fonction de 1/T des protons du POM. τ calculé à partir de T_{1min}/T_1 pour un modèle isotrope.

et Log $\tau = f(1/T)$, τ étant calculé à partir de T_1/T_{1min}. On obtient bien des droites et les énergies d'activation correspondantes E_{T_1} sont reportées dans le Tableau (III.5). Elles sont comparées aux énergies d'activation E_η de la viscosité. Les données des tables étant manquantes ou insuffisantes pour la plupart des solvants du POM nous avons effectué une série de mesures de viscosité et de densité. Les résultats sont reportés sur la figure 35.

TABLEAU III.5

Solvants	E_η kcal. mole^{-1}	E_{T_1} kcal. mole^{-1}
DMF	3,6 ± 0,2	4,4 ± 0,3
HFA	6,9 ± 0,5	6,1 ± 0,5
PCP	7,6 ± 0,5	8,3 ± 0,3
HFIP	7,7 ± 0,5	5,9 ± 0,2

On constate que pour les solvants très visqueux les deux énergies d'activation sont sensiblement voisines alors que dans le cas du DMF l'énergie d'activation de τ est nettement supérieur à celle de η.

Il est difficile d'exploiter ces seuls résultats dans la mesure où

- pour les fortes valeurs de η la proportionnalité entre T_1 et τ est compliquée par l'approximation du temps de corrélation unique,

.../...

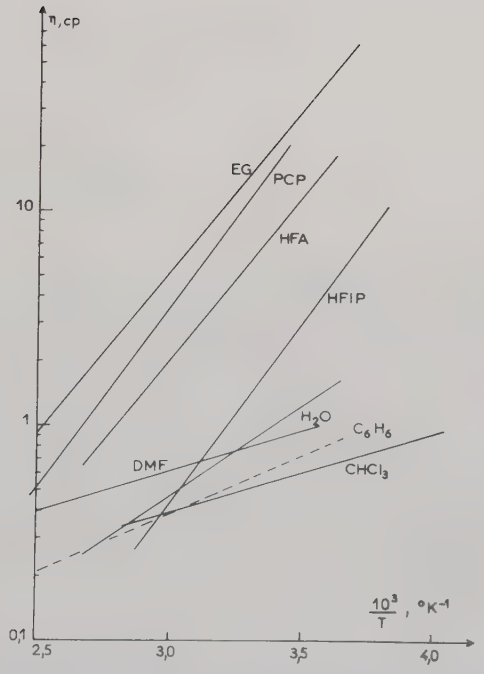


Figure 35 : Variation de la viscosité η des solvants en fonction de la température.

- pour les hautes températures et les faibles viscosités l'absence de dégazage des solutions peut faire craindre que la relaxation par l'oxygène ne diminue systématiquement les valeurs de T_1.

L'étude du POE, qui est stable et soluble dans un grand nombre de solvants permet en particulier une approche plus quantitative de la relation entre τ et η.

B.- Etude du polyoxyéthylène

1.- *Structure de la chaine*

La conformation cristalline de POE est celle d'une hélice 7_2 dans laquelle les chainons - O - C - C - O - adoptent les conformations tgt. L'étude de conformation en solution indique que le défaut le plus probable consiste en une séquence ttt. Le passage de g à t implique un mouvement relatif des deux groupes CH_2. L'analyse des termes d'interaction entre protons portés par des carbones voisins faite par ULLMAN (41) permet, à partir de la relation (II.9) de calculer la contribution de ce saut à T_1. Elle conduit à une prédiction de $T_{1min} \simeq 0{,}05$ s alors que l'hypothèse d'un mouvement isotrope du groupe $CH_2 - CH_2$ rigide conduit à une valeur $T_{1min} \simeq 0{,}07$ s.

2.- *Résultats expérimentaux*

a) Polymères et solvants

Le polymère étudié est un produit FLUKA de masse 20.000. On a utilisé comme solvant outre les solvants visqueux à température ordinaire et de forte énergie d'activation E_η déjà utilisés pour le POM

- l'eau lourde D_2O
- le chloroforme deutéré $CDCl_3$
- l'éthylène glycol deutéré

Tous les tubes ont été soigneusement dégazés et scéllés.

.../...

b) Temps de relaxation des protons à 100 MHz

On a porté sur la figure 36 les résultats sous forme Log $T_1 = f(\frac{1}{T})$. On n'atteint pas, dans les gammes de température et de viscosité étudiées, le minimum de T_1. La représentation est linéaire dans un large intervalle de température, des déviations n'apparaissant que dans les cas où T_2 devient nettement inférieur à T_1 (figures 37 et 38).

c) Temps de relaxation en fonction de la fréquence

Nous avons effectué par écho de spin des mesures de T_1 (méthode du triplet) et de T_2 (CARR PURCELL) à différentes fréquences. Nous remercions le Professeur WUCHER (Strasbourg) et la Société BRUKER (Karlsruhe) sur les équipements desquels nous avons pu effectuer ces mesures.

Les résultats sont reportés dans le tableau (III.6) ou sont également mentionnés les résultats obtenus à 60 MHz par ULLMAN et LIU (41) par la méthode du retour de saturation.

TABLEAU III.6

T°C		$CDCl_3$		D_2O			
		100 MHz	15 MHz	100 MHz	15 MHz	23,8 MHz	60 MHz
35°	T_1 s	1,08		0,85		0,67	0,65
	T_2						0,70
17°	T_1 s	0,75	0,65	0,39	0,37		
	T_2	0,65	0,60		0,31		
-5°	T_1 s	0,42	0,45				
	T_2	0,34	0,39				

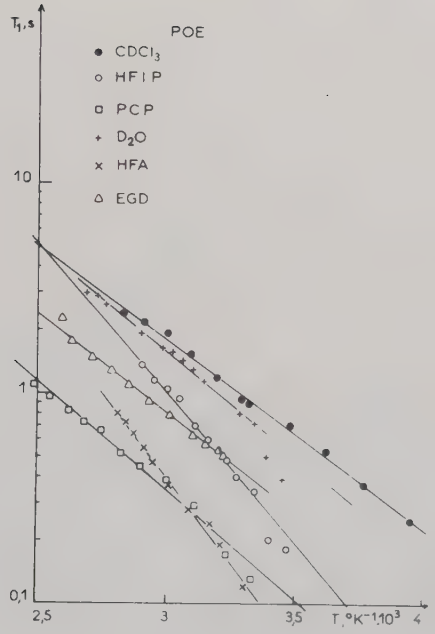


Figure 36 : Variation de Log T_1 en fonction de 1/T des protons du POE. (100 MHz)

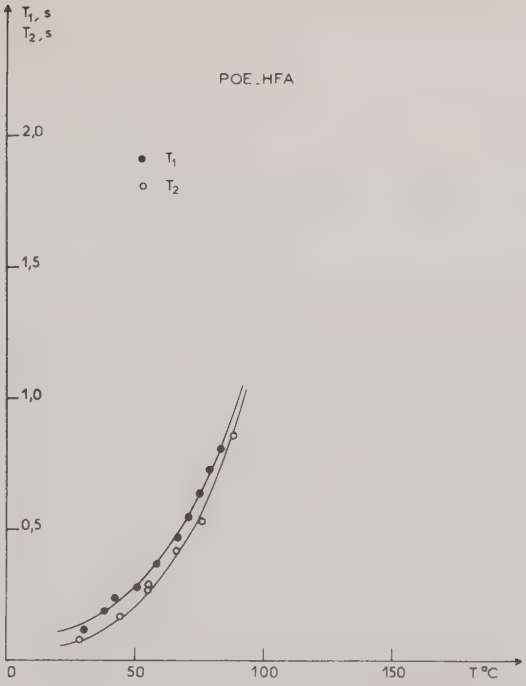


Figure 37 : Variation de T_1 et de T_2 des protons du POE en solution dans HFA (100 MHz)

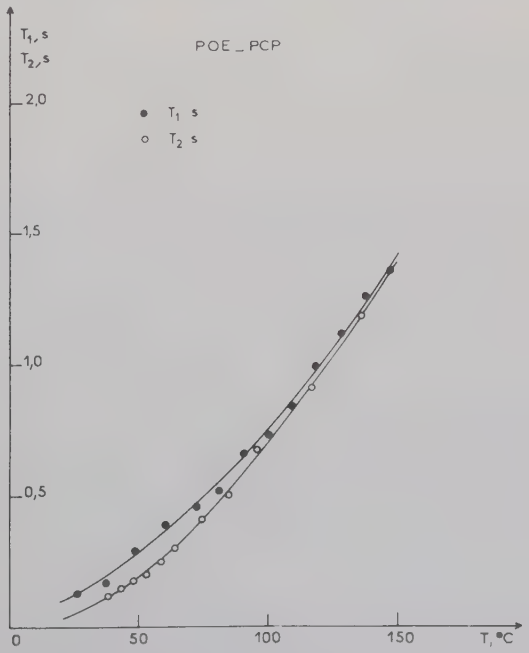


Figure 38 : Variation de T_1 et de T_2 des protons du POE en solution dans PCP (100 MHz)

A la précision des mesures près, on ne met en évidence aucune variation significative de T_1 et T_2 avec la fréquence.

d) Mesure en ^{13}C.

Nous avons effectué une mesure de relaxation du ^{13}C pour le polymère en solution dans D_2O à environ 30°C sur l'appareil XL 100 du laboratoire du Pr. LEHN. Le programme de pulses 180°-t-90° dont nous avions disposé pour les mesures de POM effectuées à SACLAY n'étant pas disponible, nous avons utilisé la méthode du retour de saturation 90°-t-90° moins précise pour les temps courts. Nous avons ainsi obtenu :

$$T_1 \simeq 0{,}65 \text{ s}$$

et une exaltation OVERHAUSER égale, aux erreurs d'expérience près, à son maximum théorique de 3.

3.- *Discussion*

Les résultats obtenus sur le proton indiquant que l'on est en rétrécissement extrême, on peut tirer du T_1 ^{13}C une valeur de τ par la relation (I.38).

$$\tau = 0{,}4\ 10^{-10} \text{s}.$$

On en déduit pour un mouvement isotrope (Figure 2) $\frac{T_{1min}}{T_1} = 0{,}09$ d'où en prenant la valeur de T_1 observée pour le proton dans D_2O à la même température

$$T_{1min} = 0{,}06 \text{ s}.$$

en accord satisfaisant avec les prévisions précédentes.

On peut donc assimiler les énergies d'activation calculées à partir des droites de la figure 36 à celles du processus local de réorientation. Les résultats sont reportés dans le Tableau (III.7) avec les énergies d'activation de la viscosité.

.../...

TABLEAU III. 7

Solvants	E_η kcal.mole^{-1}	E_{T_1} kcal.mole^{-1}
$CDCl_3$	1,7	4,1
D_2O	3,8	4,5
HFIP	7,7	6,6
HFA	6,1	7,3
PCP	7,6	4,8
EGD	6,9	4,2

Les solvants se classent en trois catégories

a) HFIP - HFA $\quad E_\eta \simeq E_{T_1}$

b) EGD - PCP $\quad E_\eta > E_{T_1}$

c) D_2O - $CDCl_3$ $\quad E_\eta < E_{T_1}$

On peut alors adopter deux attitudes :

a) Supposer que les interactions polymère-solvant influent notablement sur les barrières de potentiel. Suivant un raisonnement de STOCKMAYER (22) on peut utiliser un potentiel de rotation symétrique sur le cône de valence $U = U_0 \sin^2 \frac{3\phi}{2}$ pour expliciter ω_A et ω_C dans l'expression (II.11). On obtient alors :

$$\tau = \frac{4\pi}{27} \left[\frac{\beta I}{U_0} + \left(\frac{I}{2\beta U_0} \right)^{1/2} \right] \exp \frac{U_0}{RT} \qquad \text{(III.1)}$$

.../...

où β est le coefficient de friction par unité de masse, proportionnel à la viscosité, I le moment d'inertie de l'unité impliquée dans le saut. L'importance relative des deux termes dans le crochet dépend alors évidemment à la fois de la viscosité et de U_0. La variation de T_1 en fonction de 1/T, dans une gamme étroite de température et de viscosité, peut conduire à définir une énergie d'activation apparente qui peut être effectivement supérieure ou inférieure à E_η.

b) Supposer que les barrières de potentiel varient peu d'un solvant à l'autre. Dans ces conditions on doit examiner, à température donnée, la variation de τ (c'est à dire T_1^{-1}) en fonction de la viscosité du solvant.

Nous avons reporté nos valeurs de cette manière dans la figure 39 ainsi que la représentation inverse $T_1 = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ (figure 40), qui permet de mieux examiner les variations dans le domaine des faibles valeurs de η où devraient apparaitre d'éventuelles déviations. On voit qu'en fait on a des relations linéaires satisfaisantes aux faibles viscosités pour les solvants des catégories a) et b) ce qui semble indiquer que le 2° terme de la relation III.1 est négligeable. On peut alors utiliser les pentes du réseau de droites aux différentes températures pour calculer la barrière de potentiel U_0. On obtient

$$U_0 \simeq 2 \text{ kcal. mole}^{-1}.$$

On doit remarquer qu'aux fortes viscosités la variation de τ n'est apparemment plus explicable dans le cadre de cette théorie car les variations de τ avec η ne devraient jamais présenter de concavité tournée vers le bas. Cependant dans la région de forte viscosité, T_1 se rapproche toujours assez de $T_{1\min.}$ pour que l'influence de la distribution des temps de corrélation au voisinage du rétrécissement extrême limite la valeur à accorder aux temps de corrélation τ déduits du modèle isotrope.

On doit rapprocher ces observation de deux résultats précédemment publiés :

LIU et ANDERSON (55) ont étudié la relation $T_1^{-1} = f(\eta)$ à T = 35°C dans une série homologue de solvants chlorés. Leur résultat (figure 41)

.../...

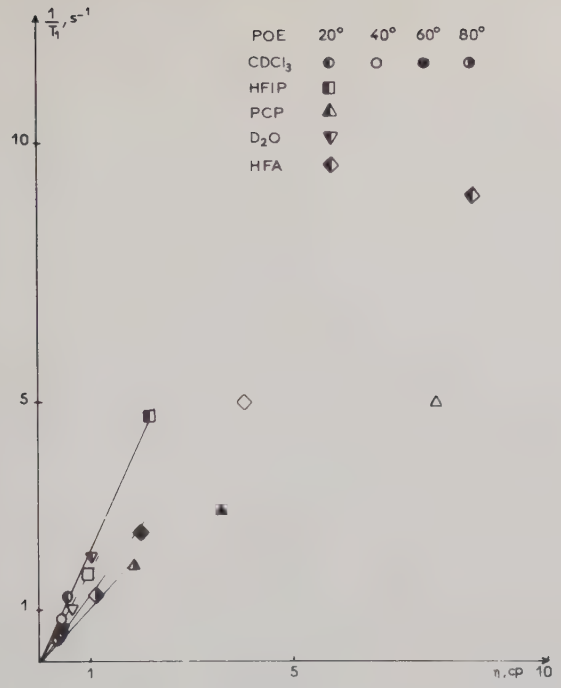


Figure 39 : Variation de $1/T_1$ des protons du POE en fonction de la viscosité η du solvant pour différentes températures.

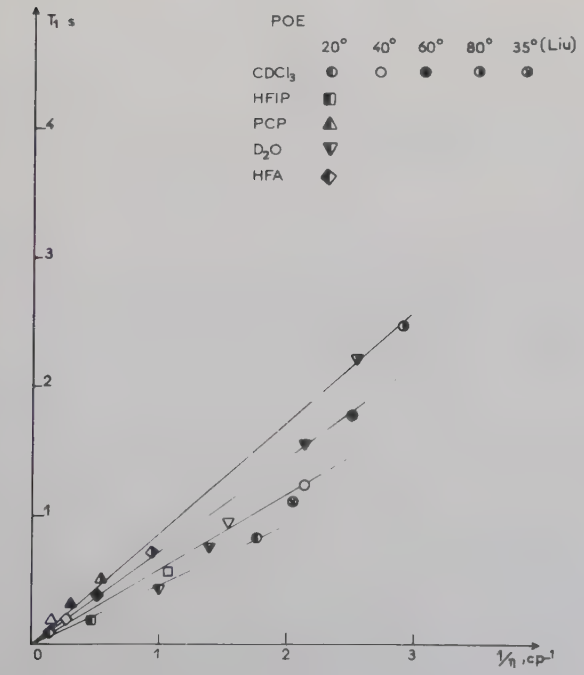


Figure 40 : Variation de T_1 des protons du POE en fonction de $1/\eta$ pour différentes températures.

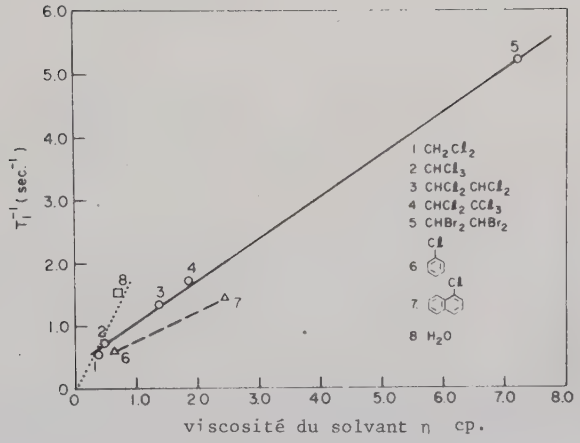


Figure 41 : Variation de $1/T_1$ des protons du POE (4.000) dans différents solvants en fonction de la viscosité T = 35°C (60 MHz). (Réf. 55)

pourrait être interprété comme montrant l'existence d'un terme indépendant de la viscosité dans la variation de τ. Cependant les 4 points correspondant à de faibles viscosités (<1cp) peuvent également être bien interprétés en prenant τ proportionnel à η dans cette région. (Droite en pointillé rajoutée sur la figure 41 de la réf. 55.)

GORIN (56) a étudié dans une série de solvants la polarisation de fluorescence p d'un marqueur fluorescent lié à la chaine de PEO. L'examen de ses résultats indique que pour une même viscosité <1cp et une même température les valeurs de la quantité $(\frac{1}{p} - \frac{1}{3})$ peuvent varier de plus d'un facteur 10. Le marqueur étant en bout de chaine les formules relatives

- à un mouvement isotrope

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = (\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}) \quad (1 + \frac{\tau}{\tau_o})$$

où p_o et τ_o sont la polarisation fondamentale et le temps de vie de fluorescence du marqueur

- ou à un mouvement sur le réseau diamant

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = (\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}) \quad \frac{1}{w\tau_o}$$

ne se distinguent guère. Les résultats de polarisation de fluorescence impliqueraient que la fréquence w est largement fonction de la qualité du solvant.

Nos résultats, comme ceux de LIU et ULLMAN , ne présentent pas une dépendance aussi erratique. Ceci peut être dû au mouvement rapide du marqueur par rapport à la chaine (qui moyenne la valeur de p_o) et au fait qu'il est accroché en bout de chaine dont la mobilité peut n'être pas représentative de celle d'un chainon situé à l'intérieur de la chaine.

C.- Etude du Polydioxolanne

Il nous a paru intéressant d'étudier ce polymère pour examiner le temps de corrélation d'un même groupe dans deux polymères de structure différente.

.../...

1.- *Structure du polymère*

La structure hélicoïdale stable du PDO n'est pas connue ; le calcul (57) d'énergie conformationnelle indique que le squelette O - C - C - O - C - O adopte la conformation gtgtg. Les mesures de conformation en solution en fonction de la température indiquent qu'il existe un assez grand nombre de conformations locales d'énergie voisine. Le rapport de l'écart quadratique moyen non perturbé à la masse est très voisin de celui du polyoxyéthylène. Par contre son coefficient de variation avec la température est négatif, contrairement à celui du PEO.

2.- *Résultats expérimentaux*

a) Produits et solvants

Une partie du PDO utilisé dans ce travail nous a été fourni par Monsieur MONNERIE. Par la suite le polymère a été synthétisé au CRM par Monsieur RUEFF en utilisant la même méthode d'amorçage avec BF_3 (58). La masse moléculaire du produit est de 20.000.

Toutes les solutions étudiées ont été dégazées et scellées sous vide.

b) Résultats expérimentaux

La méthode de passage adiabatique rapide permet d'obtenir facilement les temps de relaxation des motifs O - CH_2 - O et O - CH_2 - CH_2 - O. Les courbes Log $T_1 = f(\frac{1}{T})$ obtenues dans les différents solvants sont données sur les figures 42 et 43. Les valeurs de T_1 pour le motif du PEO sont systématiquement supérieures à celles obtenues pour le motif POM.

3.- *Discussion*

On a calculé comme précédemment les énergies d'activation apparentes. Elles ne diffèrent pas de manière significative pour les 2 types de proton (tableau III.7). On note à nouveau que dans les solvants à forte viscosité on trouve $E_{T_1} < E_\eta$. La représentation $T_1 = f(\frac{1}{\eta})$ (figures 44 et 45) indique à nouveau que dans le domaine des faibles viscosités on peut admettre sensiblement que τ est proportionnel à η. L'exploitation des pentes est très imprécise et fournit une valeur de U_0 qui ne diffère pas de manière significative de celle observée sur le PEO.

.../...

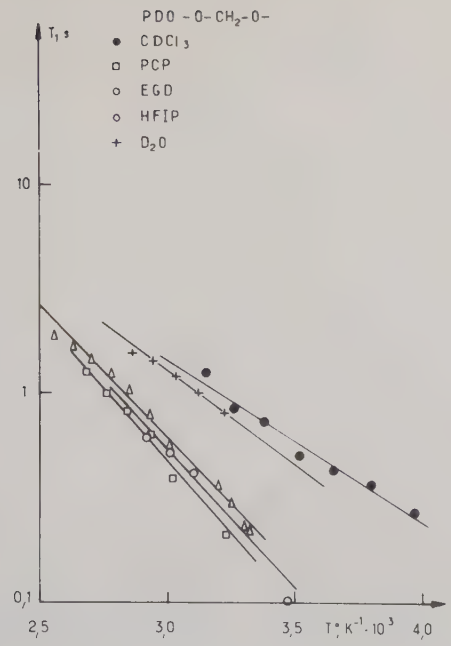


Figure 42 : Variation de Log T_1 des protons du groupe $O-CH_2-O$ du PDO en fonction de 1/T (100 MHz).

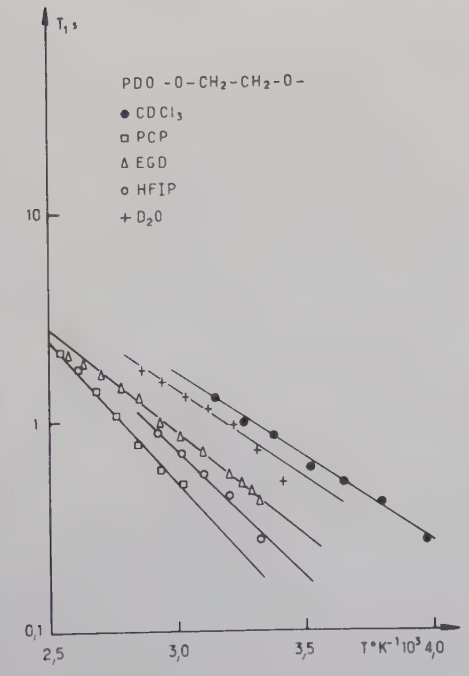


Figure 43 : Variation de Log T_1 des protons du groupe $O-CH_2-CH_2-O$ du PDO en fonction de 1/T (100 MHz).

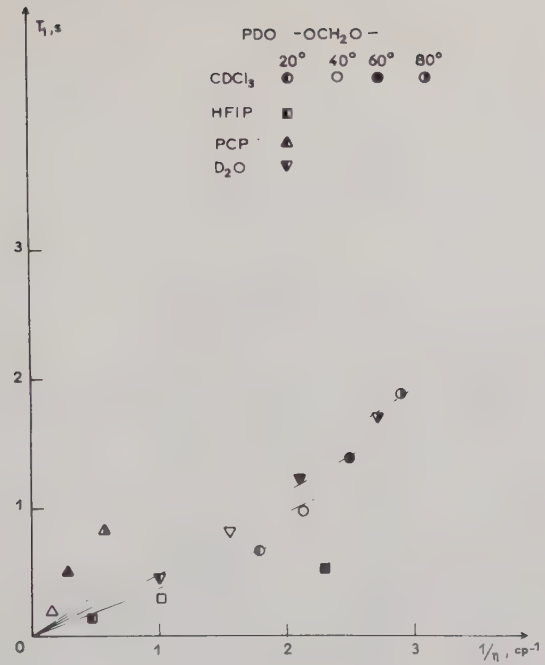


Figure 44 : Variation de T_1 des protons du groupe $O-CH_2-O$ du PDO en fonction de $1/\eta$ pour différentes températures.

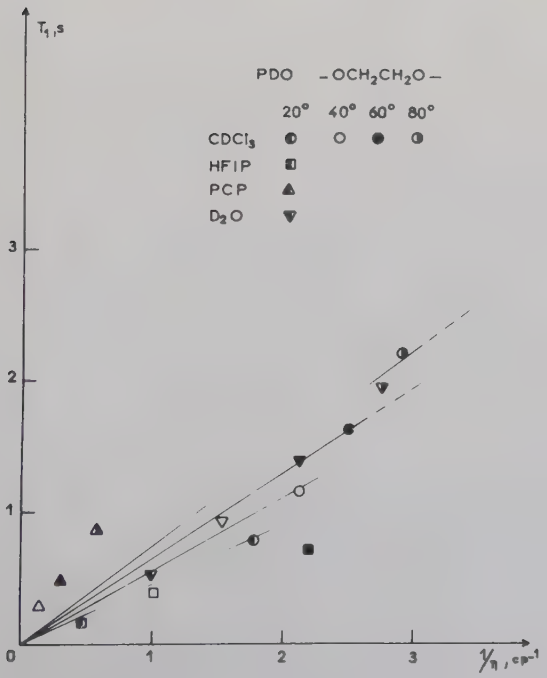


Figure 45 : Variation de T_1 des protons du groupes $O-CH_2-CH_2-O$ du PDO en fonction de $1/\eta$ pour différentes températures.

Le point intéressant est de comparer le groupe $O - CH_2 - CH_2 - O$ et le groupe $O - CH_2 - O$ entre eux d'une part, placés dans des polymères différents d'autre part.

TABLEAU III.7

Solvants	E_η kcal. mole^{-1}	E_{T_1} kcal. mole^{-1}	
		$O-CH_2-O-$	$-O-CH_2-CH_2-O-$
$CDCl_3$	1,7	3,7	3,7
D_2O	3,8	4,1	3,8
EGD	6,9	5,7	4,6
PCP	7,6	6,2	6,2
HFIP	7,7	5,9	5,6

On a constaté que T_1 est systématiquement supérieur pour le motif PEO que pour le motif POM

$$T_1(O-CH_2-O) < T_1\ (O-CH_2-CH_2-O)$$

alors que l'existence des termes d'interaction entre protons portés par des carbones voisins imposerait, pour une valeur de τ donnée, le contraire.

La comparaison des résultats obtenus dans un même solvant et à une même température pour le PDO et le POM d'une part, le PDO et le POE d'autre part indique d'une manière générale (à l'exception du Parachlorophénol):

.../...

$$T_1(O-CH_2-O)_{POM} > T_1(O-CH_2-O)_{PDO}$$

$$T_1(O-CH_2-CH_2-O)_{POE} > T_1(O-CH_2-CH_2-O)_{PDO}$$

La comparaison du POM et du PDO va bien dans le sens d'une flexibilité accrue lorsque le rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes de carbone croit, comme le suggérait GORIN à partir de résultats de polarisation de fluorescence d'un marqueur terminal du POE, du PDO et du polytétrahydrofuranne. Par contre, cette prévision ne peut être appliquée à la comparaison POE-PDO : le groupe $O-CH_2-CH_2-O$ devrait être plus mobile dans le PDO et avoir un temps de relaxation T_1 supérieur à celui du POE.

L'ensemble des résultats acquis sur les polyéthers nous a conduit à un résultat intéressant.

Dans des solvants peu visqueux (de l'ordre de la centipoise), compte tenu de la barrière de potentiel locale, le temps de vie d'une conformation locale est relativement long à température ordinaire, reflétant ainsi la nécessité d'un mouvement coordonné de plusieurs chainons. Ceci est confirmé par la proportionnalité entre τ et la viscosité macroscopique du solvant qui implique que la viscosité interne devrait être elle aussi proportionnelle à la viscosité du solvant. Il faut rappeler ici que l'on a pu mettre en évidence dans le cas du PDO une différence de mobilité entre les segments $O-CH_2-O$ et $O-CH_2-CH_2-O$.

Par contre, dans les solvants plus visqueux, la proportionnalité entre τ et η semble n'être plus conservée, sans que l'on ait pu déceler si ce fait résulte d'une interaction particulière du solvant avec le polymère.

Ceci conduit à une conclusion assez pessimiste quant à la possibilité de prévoir les temps de corrélation dans le solide amorphe à partir de ceux observés en solution.

D.- Etude de polymères à groupe latéral aromatique

Bien que l'analyse de la relaxation d'un système de plusieurs protons non identiques fortement couplés entre eux pose de difficiles problèmes, il nous a paru intéressant d'étudier un polymère comportant un groupe latéral rigide qui peut posséder certains degrés de liberté supplémentaires par rapport à la chaine. C'est la situation générale que l'on rencontre dans l'étude du mouvement des chaines par polarisation de fluorescence d'un marqueur fixé sur la chaine. De plus REISS et BENOIT (59) ont mis en évidence l'existence d'une discontinuité des propriétés optiques et hydrodynamiques du polystyrène en solution aux environs de 60°C qui a été attribuée à une transition ordre-désordre liée essentiellement aux interactions entre noyaux aromatiques. LIU et ULLMAN (60) ont rapproché cette observation de la variation très rapide de la largeur de raie observée en RMN lorsqu'on élève la température au delà d'environ 40°C. Des observations similaires ont été faites sur les solutions de poly-2-vinylpyridine en solution dans $CDCl_3$ entre -15 et -5°C par MONNERIE et COLL (61). Nous avons choisi d'opérer sur ce polymère, le spectre des protons aromatiques étant, au contraire du polystyrène, très bien résolu dans le cas du polymère isotactique. Nous avons donc au cours de cette étude

- effectué l'analyse du spectre haute résolution obtenu à température élevée
- réétudié la variation de la largeur de raie dans différents solvants tant du point de vue expérimental que théorique
- étudié la relaxation des protons du cycle aromatique.

La poly-2-vinylpyridine (P2VP) à même structure cristalline (hélice 3_1) que le polystyrène et ses dimensions non perturbées en solution sont également comparables. Nous pourrons donc comparer les résultats obtenus à l'ensemble des données connues sur le polystyrène.

1.- *Analyse du spectre haute résolution de la P2VP isotactique*

On a reproduit ci-contre un article déjà publié sur ce sujet.

.../...

NOTES

NMR Spectrum of Isotactic Poly-2-vinylpyridine

The determination of the coupling constants between α and β protons in the NMR spectrum of isotactic vinyl polymers is of interest in determining whether they retain in solution the local conformation characteristic of the helical structure in the crystalline state. Bovey et al.[1] have thus analyzed isotactic polystyrene, in which the two β protons are coincidentally equivalent, and they conclude that the spectrum may be recalculated with a single vicinal coupling constant of 7 ± 0.2 Hz.

We report the measurement and analysis of the 100-Mc. spectrum of isotactic poly-2-vinylpyridine (PVP) which is expected to have a conformation very close to that of polystyrene. The presence of the heteroatom in the ring allows a precise determination of the chemical shift of the ring protons and produces a large non-equivalence of the two β protons.

The polymer was prepared by polymerization with phenylmagnesium bromide. Spectra were obtained on degassed 5% solutions in $CDCl_3$, *o*-dichlorobenzene, and pyridine in a Varian HA 100 spectrometer.

Aromatic Protons

The protons have been labeled a, b, c, d, according to Figure 1. Each of the four protons gives a reasonably well resolved spectrum, in some instances showing all eight of the possible lines. The attribution of the lines and the calculation of the coupling constants is easily done by spin decoupling and recalculation of the positions with the parameters given in Table I, where δ is the chemical shift referred to tetramethylsilane (TMS). The coupling constants are slightly smaller than those given by Brügel[2] for ethylpyridine but in close agreement with those given by Rao for α-picoline.[3]

TABLE I

Shift, ppm	Coupling constants, Hz.		
$\delta_a = 8.21$			
	$J_{ab} = 4.5 \pm 0.1$		
$\delta_b = 6.74$		$J_{ac} = 1.5 \pm 0.1$	
	$J_{bc} = 7 \pm 0.1$		$J_{ad} = 1 \pm 0.1$
$\delta_c = 7.13$		$J_{bd} = 1 \pm 0.1$	
	$J_{cd} = 7.5 \pm 0.1$		
$\delta_d = 6.44$			

An interesting observation is the upfield shift of the aromatic protons of PVP compared to ethylpyridine ($\delta_a = 8.51$, $\delta_b = 7.06$, $\delta_c = 7.56$, $\delta_d = 7.20$ ppm). The shifts of +0.76 ppm for d, +0.30 ppm for a and b, and +0.44 ppm for c may be compared with the observed shifts of +0.30–0.40 ppm for the *meta* and *para* protons and +0.70 ppm for the *ortho* protons, in ethylbenzene and polystyrene. As this shift is mostly due to the shielding of neighboring rings, it is consistent with a very similar relative positions of the rings in the two polymers.

The chain protons may be treated as a cyclic six-spin system AA'BB'CC' where A and B are the β and C the α protons. We have not done a complete numerical analysis but we have treated separately the α and β protons using approximate analytical expressions (ABXX' for the β proton and A_2X_2C for the α proton.[4]) We have checked on published data on isotactic poly(isopropyl acrylate)[5] and isotactic polypropylene[6] that this type of analysis gives good agreement for the position of the lines compared to an exact six-spin calculation.

β Protons. The β part of the spectrum of Figure 2 has a rather symmetrical ten-line pattern characteristic for $J_{AC} + J_{AC} = J_{BC} + J_{BC} = +14$ Hz. A difference between

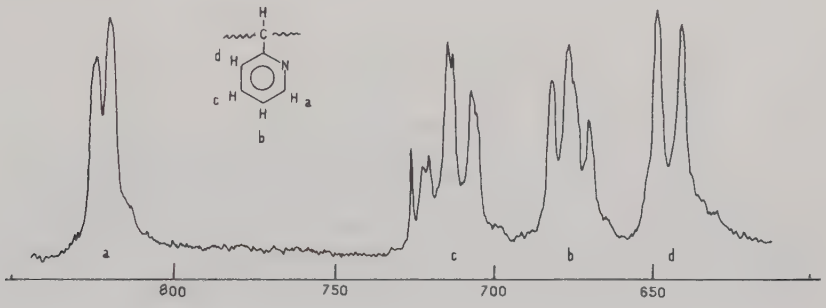


Fig. 1. NMR spectrum of aromatic protons ($CDCl_3$, room temperature).

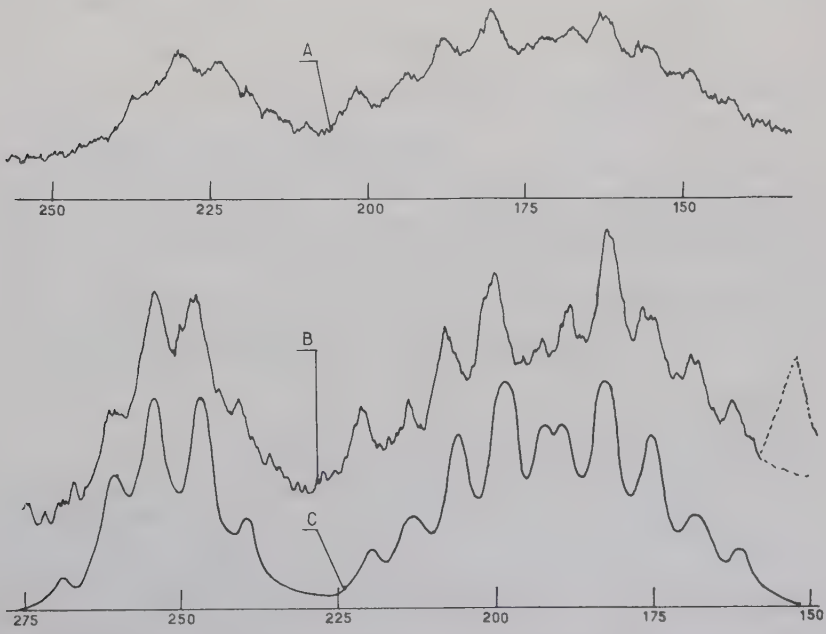


Fig. 2. NMR spectrum of aliphatic protons: (*A*) in $CDCl_3$ at 100°C.; (*B*) in *o*-dichlorobenzene at 160°C.; (*C*) recalculated with a line width of 4 cps.

J_{AC} and $J_{AC'}$, J_{BC} and $J_{BC'}$ should result in a splitting in the central lines which cannot be observed. As the observed line width is of the order of 4 Hz. in agreement with a value of the relaxation time of 0.1 sec. obtained from saturation data, one can only conclude that this difference is surely smaller than about 2 cps. We have recalculated two spectra with the following parameters: $J_{AB} = -14$ Hz.; $\delta_A - \delta_B = 0.28$ ppm; $\delta_C - \delta_A = 0.49$ ppm.

$$J_{AC} = J_{AC'} = J_{BC} = J_{BC'} = +7\text{Hz}. \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} J_{AC} &= J_{BC'} = +8\text{ Hz} \\ J_{BC} &= J_{AC'} = +6\text{ Hz} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

The set of values (1) gives only slightly better agreement than set (2) when compared to the rather wide lines of the actual spectrum.

α Protons. The spectrum of the α proton calculated with the set of values (1) is consistent with the observed quintet.

It seems therefore that the local conformation of isotactic PVP, as well as of isotactic polystyrene, is very well described by a single coupling constant of 7 Hz. between the α and β protons, a result which reflects the conservation of the local conformation of the 3_1 helix.

We thank Dr. C. Loucheux for his gift of isotactic PVP and Mr. J. P. Beyl for his skillful assistance.

References

1. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, and L. C. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **42**, 3900 (1965).
2. W. Brügel, *Z. Elektrochem.*, **66**, 159 (1962).
3. B. D. Nageswara Rao and P. Venkateswarlu, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **54**, 305 (1961).
4. D. D. Doskocilova, J. Stokr, B. Schneider, H. Pivcova, M. Kolinski, J. Petranek, and D. Lim, paper presented at the IUPAC Symposium on Macromolecules, Prague, 1965.
5. C. F. Schuerch, W. Fowells, A. Yamada, F. A. Bovey, F. P. Hood, and E. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4481 (1964).
6. S. Ohnishi and K. Nukada, *J. Polymer Sci. B*, **3**, 179 (1965).

G. Weill
G. Hermann

Centre de Recherches sur les Macromolécules
Strasbourg, France

Received January 13, 1967
Revised March 20, 1967

Les valeurs des constantes de couplage et des déplacements chimiques ont été confirmées par MATZUSAKI et SOGIMOTO (62) puis grace aux spectres à 220 MHZ (63). Le calcul des intensités des raies aromatiques a également été effectué à l'aide du programme LAOCOON III. Il rend parfaitement compte des hauteurs respectives dans la structure des signaux des 4 protons aromatiques (Tableau III.8)

2.- *Temps de relaxation des protons de la P2VP*

L'utilisation de la méthode du passage adiabatique rapide suivi d'échantillonnage nous a permis d'étudier le retour à l'équilibre des signaux correspondant aux quatre protons du noyau (figure 46). Ce retour apparait toujours comme exponentiel. Chaque signal étant composé de 8 raies correspondant à des transitions entre les 16 niveaux d'énergie du système de 4 spins (figure 47) on a vérifié qu'il était possible d'inverser l'ensemble des signaux b,c et d par passage adiabatique rapide à travers le seul signal des protons H_a et qu'il n'existe pas de différence dans les temps de relaxation obtenus de cette manière ou par passage à travers l'ensemble du spectre. Il ne nous a pas été possible d'observer les protons aliphatiques compte tenu de la largeur du signal et de la faible grandeur du temps de relaxation.

Les valeurs de T_1 observées dans plusieurs solvants ont été reportées sur les figures 48, 49 et 50. Les résultats obtenus dans le chloroforme et l'éthylène glycol deutéré sont les plus intéressants : ils permettent en effet d'obtenir sans équivoque le minimum de T_1 qui semble simplement approché dans le cas du benzène (où l'on est limité par la température de fusion du solvant) et de l'hexafluoroacétone (où l'on est limité par l'élargissement très important des raies). Dans ces deux derniers solvants, où l'on constate un rapprochement des raies des protons H_b, H_c et H_d on ne peut pas distinguer le retour du signal des protons H_d et H_c de celui des protons H_b.

Pour deux solvants ($CDCl_3$ et HFA), on a effectué, connaissant T_1 par passage adiabatique rapide, quelques mesures de T_2 par la méthode de saturation progressive en raie inhomogène. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.9.

.../...

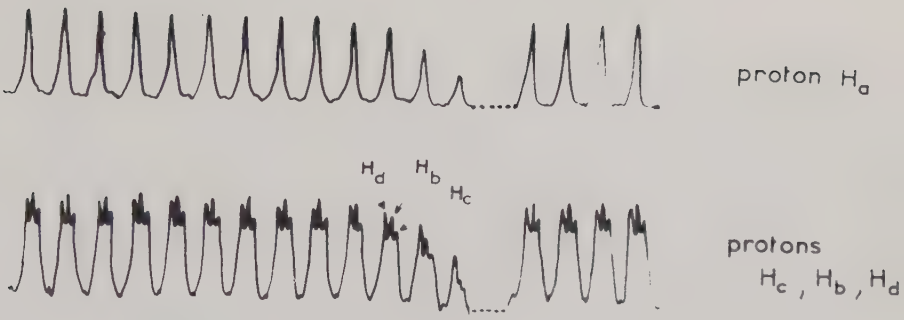


Figure 46 : Exemple de passage adiabatique rapide sur les protons du noyau aromatique de la poly-2-vinylpyridine en solution dans $CDCl_3$. T = 30°C

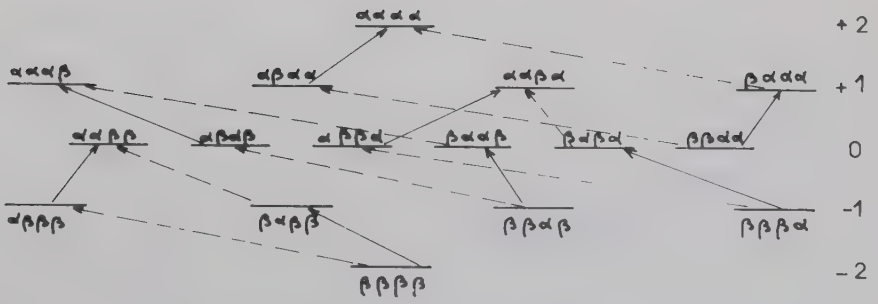


Figure 47 : Diagramme des transitions entre les 16 niveaux d'énergie du système de 4 spins.

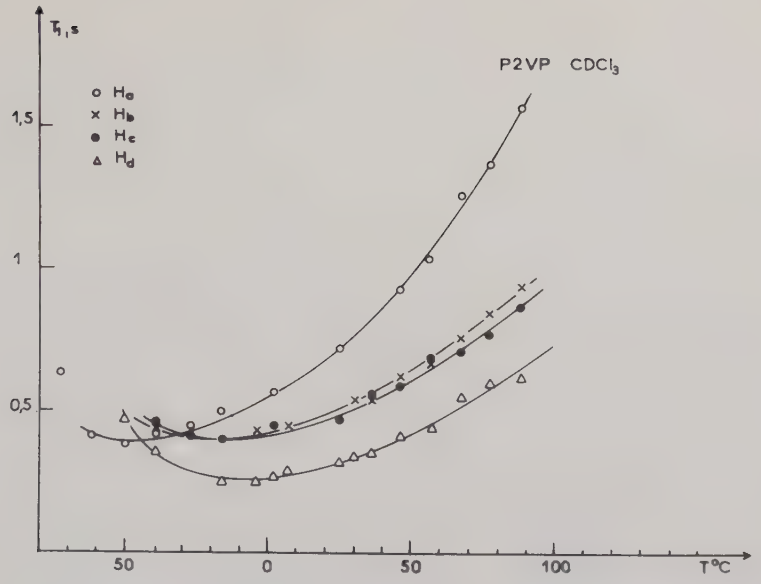


Figure 48 : Variation de T_1 des 4 protons du noyau aromatique de la P2VP en solution dans $CDCl_3$ en fonction de la température.

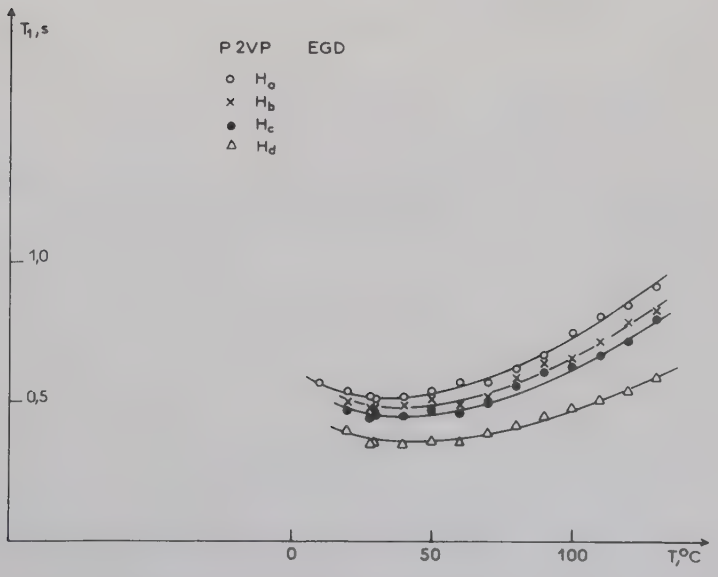


Figure 49 : Variation de T_1 des 4 protons du noyau aromatique de la P2VP en solution dans EGD en fonction de la température.

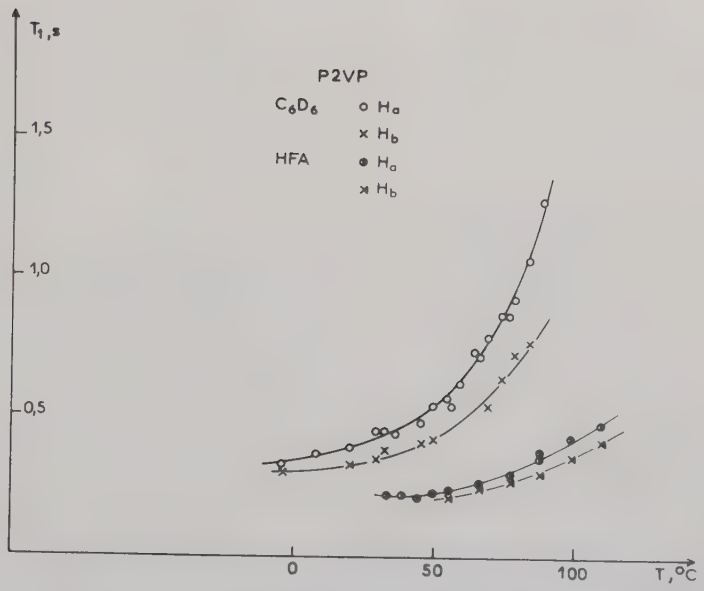


Figure 50 : Variation de T_1 des protons H_a et H_b du noyau aromatique de la P2VP en solution dans C_6D_6 et HFA en fonction de la température.

TABLEAU III.9

T°C $CDCl_3$	H_a				H_b			
	T_1T_2 s^2.	T_1 s.	T_2 s.	T_1/T_2	T_1T_2 s^2.	T_1 s.	T_2 s.	T_1/T_2
+28°	0,42	0,74	0,56	1,32	0,234	0,53	0,44	1,2
- 8°	0,18	0,51	0,35	1,45	0,096	0,41	0,23	1,8
-28°	0,09	0,43	0,20	2,14	0,037	0,42	0,09	4,6
-48°	0,03	0,39	0,08	4,8	0,017	0,48	$0,03_6$	13
HFA								
77°	0,037	0,31	0,12	2,6	0,030	0,27	0,11	2,5
55°	0,012	0,24	0,05	4,8	0,013	0,21	0,06	3,5
44°	0,005	0,21	0,02	10	0,005	0,19	$0,02_5$	8

On voit que plus encore que dans les polyéthers . $T_1/T_2 >> 1,6$ au minimum de T_1.

Les résultats obtenus pour T_1 présentent trois caractéristiques :

a) En dehors du cas du proton H_a dans $CDCl_3$, les minima de T_1 coïncident sensiblement pour les différentes espèces de proton. Si l'on admet qu'il correspond à ce minimum une même valeur du temps de corrélation $\tau \simeq \omega^{-1}$ dans tous les solvants, on constate qu'il n'apparait aucune corrélation simple avec la viscosité ou la température. En effet :

- dans $CDCl_3$ et C_6D_6 la viscosité au minimum est la même (0,9 cp), la température diffère d'environ 20°,
- dans HFA et EGD la température au minimum est sensiblement la même (40°C) mais la viscosité est notablement différente (4 cp pour HFA, ≃ 10 cp pour EGD)

On peut cependant rapprocher cette observation de celle faite précédemment: dans les solvants visqueux τ croit beaucoup moins vite qu'on ne le prévoierait à partir des résultats dans les solvants peu visqueux.

b) Les énergies d'activation apparentes déduites de la partie haute température de la variation de T_1 ne dépendent pas du proton envisagé (tableau III.10).

TABLEAU III.10

Solvants	E_η kcal. mole^{-1}	E_{T_1} kcal. mole^{-1}
$CDCl_3$	1,7	2,3
C_6D_6	2,5	3,8
HFA	6,9	3,2
EGD	7,6	2,1

c) La séquence des valeurs de T_1 est difficile à comprendre. D'une part la valeur du temps de relaxation au minimum dépend du solvant

H_a $\quad 0,2 < T_{1min} < 0,5$

H_b, H_c $\quad 0,2 < T_{1min} < 0,5$

H_d $\quad 0,25 < T_{1min} < 0,35$

d'autre part on a toujours $T_1(H_a) > T_1(H_b, H_c) > T_1(H_d)$.

- Si l'on se base sur un mécanisme de relaxation dipolaire et aucune interaction avec les autres protons de la chaine on a pour un mouvement isotrope :

$$T_{1min}\ (H_a, H_d) = 0,72 \text{ sec.}$$

$$T_{1min}\ (H_b, H_c) = 0,36 \text{ sec.}$$

- Si l'on suppose au contraire une rotation autour de l'axe joignant le noyau à la chaine on devrait avoir $T_1(H_a) = T_1(H_c)$, l'interaction entre protons H_c et H_d n'étant pas modulée, le vecteur H-H restant parallèle à l'axe de rotation.

.../...

La valeur très basse observée pour H_d est liée à la modulation des interactions de ce proton avec ceux des groupes CH et CH_2 de la chaine.

L'égalité des valeurs observées pour les protons H_b et H_c exclut une rotation rapide du noyau par rapport à la chaine. La valeur relativement basse obtenue pour le proton H_a peut-être liée

- à l'interaction scalaire avec le noyau d'azote qui a un très faible temps de relaxation quadrupolaire,
- à la présence d'interaction avec les protons portés par le squelette.

Une valeur du temps de relaxation ^{13}C, identique pour les carbones a, b, c, d du cycle, nous a été communiquée par Monsieur CHACHATY :

$$T_1 = 0,11 \text{ sec.} \quad (CDCl_3 \quad 30°C)$$

Dans l'hypothèse d'un mouvement isotrope on a

$$\tau = 4.10^{-10} \text{ sec.}$$

Dans la même hypothèse on peut tirer une valeur de τ des valeurs de T_{1min}/T_1 dans les mêmes conditions :

$$\frac{T_{1min}}{T_1} \quad (H_a, H_b, H_c) \simeq 0,7 \qquad \tau = 3.10^{-10} \text{ sec.}$$

$$\frac{T_{1min}}{T_1} \quad (H_d) \qquad \simeq 0,5 \qquad \tau = 1.10^{-10} \text{ sec.}$$

L'accord pour les protons a, b, c, est satisfaisant. La valeur plus petite observée pour H_d peut être liée à l'existence d'une oscillation rapide du noyau aromatique qui modulerait les interactions H_d - protons du squelette.

Une conclusion très similaire quant à l'isotropie des mouvements a été atteinte pour le polystyrène à partir des exaltations OVERHAUSER et des temps de relaxation ^{13}C des carbones aliphatiques et aromatiques.

.../...

3.- *Largeur de raie*

Les résultats précédents relatifs à T_1 ne mettent jamais en évidence de discontinuité ou d'indice d'une mobilité brutalement accrue du noyau aromatique par rapport à la chaine du type que MONNERIE (61) à prétendu mettre en évidence à partir des largeurs de raie. En fait on a vu précédemment que la largeur de raie est essentiellement dominée par l'interaction dipolaire résiduelle qui est modulée par des mouvements plus lents que ceux qui conditionnent la variation de T_1. Les mesures de T_2 par retour de saturation ne sont pas assez précises. Nous avons donc repris l'étude de la largeur de raie du proton H_a d'une manière analogue à celle de MONNERIE qui donne la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe des huit transitions qui constituent le signal global (ou de l'enveloppe des quatre transitions qui composent chaque moitié du signal). Nous avons simultanément écrit un programme qui permet à partir des transitions données par le programme LAOCOON III, de calculer cette largeur en fonction d'une largeur de raie $\Delta\nu$ attribuée aux raies individuelles (figure 51).

Les largeurs de raie mesurées dans $CDCl_3$ sont données sur la figure 52 ou l'on a reporté les valeurs observées à 60 MHz par MONNERIE. La très faible "discontinuité" signalée par ce dernier a été remise à l'échelle. Nos résultats indiquent qu'elle est inférieure à la précision expérimentale et qu'elle se trouve dans un domaine où les valeurs de $\Delta\nu$ des raies individuelles sont de l'ordre de 1,4 Hz c'est-à-dire dans une région où de faibles variations dans l'homogénéité du champ et la température peuvent jouer un rôle important. Si l'on calcule à partir des largeurs observées et calculées (figure 51) la valeur de $\Delta\nu$ et, en admettant une largeur d'inhomogénéité de 0,5 Hz

$$T_2 = \frac{1}{\pi(\Delta\nu - 0,5)}$$

on obtient les temps de relaxation T_2 rassemblés dans le tableau III.11

.../...

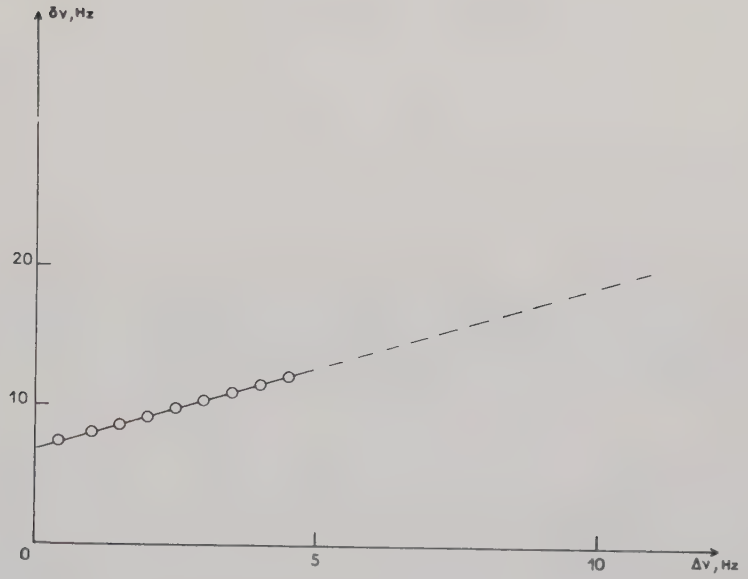


Figure 51 : Variation de la largeur de raie δν du proton H_a du cycle de la P2VP en fonction de la largeur de raie Δν attribuée aux raies individuelles.

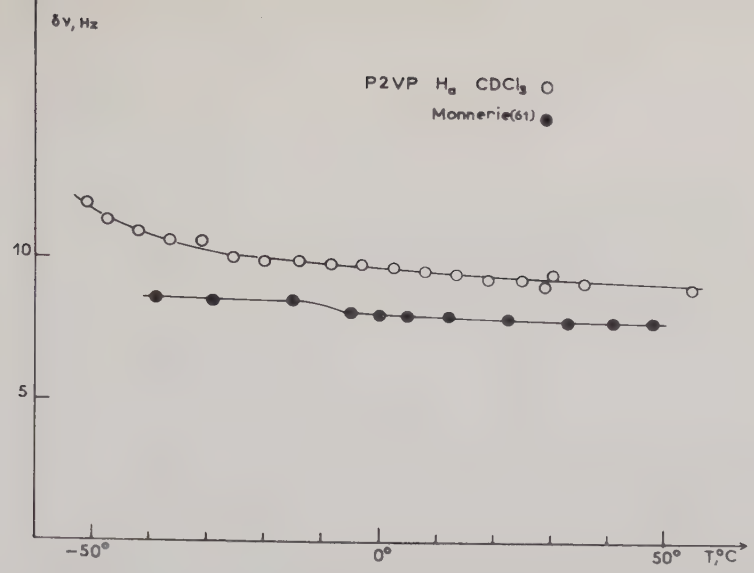


Figure 52 : Variations expérimentales de la largeur de raie du proton H_a du cycle de la P2VP en solution dans $CDCl_3$ en fonction de la température (100 MHz). Résultats de MONNERIE à 60 MHz. (Réf. 61)

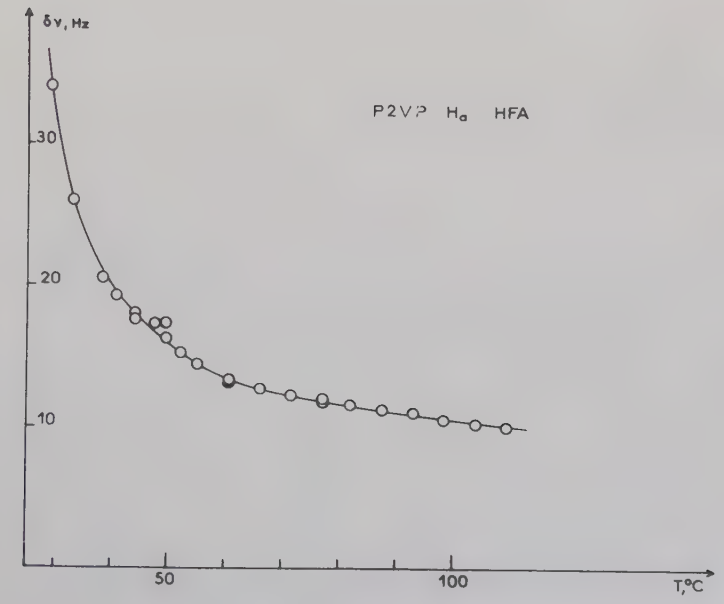


Figure 53 : Variations expérimentales de la largeur de raie du proton H_a du cycle de la P2VP en solution dans HFA en fonction de la température (100 MHz).

TABLEAU III.11

T°C	Largeur de raie totale $\delta\nu$ Hz	Largeur de raie individuelle $\Delta\nu$ Hz	T_2 s
+ 28°	9,2	2,00	0,21
- 8°	9,8	2,50	0,16
- 28°	10,3	2,92	0,13
- 48°	11,3	3,74	0,10

On remarquera que les valeurs de T_2 sont inférieures à celles déterminées à partir des mesures de saturation progressive (tableau III.9), l'accord ne se faisant qu'aux basses températures.

La même étude de largeur de raie sur les solutions dans HFA ne révèle aucune discontinuité (figure 53).

Nous avons de la même manière déterminé à partir des largeurs observées et calculées, le temps de relaxation T_2 (tableau III.12)que l'on compare aux résultats de saturation progressive (tableau III.9)

TABLEAU III.12

T°C	Largeur de raie totale $\delta\nu$ Hz	Largeur de raie individuelle $\Delta\nu$ Hz	T_2 s.
77°	11,9	4,25	0,08
55°	14,5	6,4	0,05
44°	18	9,4	0,03

L'accord avec les mesures de saturation progressive parait meilleur que dans $CDCl_3$.

.../...

Il faut cependant remarquer que de faibles variations dans l'estimation de l'inhomogénéité résiduelle influent sur le calcul de T_2 surtout aux hautes températures.

4.- *Le polystyrène : Une confrontation des méthodes*

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail justifient l'utilisation d'un modèle de mouvement isotrope pour décrire le mouvement local d'une chaine macromoléculaire. Le polystyrène est l'un des rares cas pour lequel on trouve dans la littérature un ensemble de données sur la dynamique locale obtenu par une série de méthodes dont l'échelle de temps est en gros comparable et qui dépendent toutes de la même fonction d'autocorrélation :

- la résonance magnétique du proton et du ^{13}C,
- la polarisation de fluorescence,
- l'analyse de forme de raie d'un marqueur de spin.

Nous résumons dans le tableau III.13 les méthodes utilisées, les conditions de mesure (solvant, température), les données disponibles.

On peut tirer de chacune de ces mesures un temps de corrélation à l'aide du modèle isotrope. Pour la relaxation du proton, on est parti de la valeur du minimum de T_1 observée par CONNOR: $T_{1min}(30\ MHz) \# 0,11$ sec. pour l'ensemble des protons aromatiques contre une valeur calculée d'environ 0,09 sec. pour les protons méta et para, < 0,18 sec. pour les protons ortho (en raison des interactions avec les protons de la chaine) calculée pour un modèle de relaxation isotrope. On peut donc admettre l'approximation pour les protons meta et para et l'on calcule en rétrécissement extrême pour ces protons:

.../...

TABLEAU III.13

A. - Résonance magnétique nucléaire

1. Mc CALL - BOVEY (64)	proton 30 MHz	CS_2 25°C	T_1(aliph)=0,033s. T_1(ortho)=0,076s. T_1(para) =0,200s.
2. CONNOR (65)	écho de spin proton 30 MHz	CS_2 -70°C à +30°C	T_1(aliph) T_1(arom.) = f(T)
3. WEILL - REEB (66)	saturation proton 100 MHz	CCl_4 0°C à 95°C	$T_1 . T_2$ / ΔH^2
4. ALLERHAND HAILSTONE (67)	PRFT* ^{13}C 15,18MHz	C_2Cl_4 44°C	T_1
5. SCHAEFFER NATUSCH (68)	EO** ^{13}C 22,6 MHz	o-dichlorobenzène $CDCl_3$, C_2Cl_4 $CHCl_3$, CCl_4 $C_2H_2Cl_4$, $C_6H_3Cl_3$ 40°C	E.O.

* PRFT : "Partially relaxed FOURIER Transform"

** E.O. : Exaltation OVERHAUSER

B.- Polarisation de Fluorescence

6. WAHL-MEYER-PARROD (69)	Décroissance des composantes polarisées	Mélange chlorobenzène pyralène 20°C
7. BIDDLE NORDSTROM (70)	Degré de polarisation en fonction de la viscosité	diéthylphtalate diméthylphtalate décaline, phényldodécane, cyclohexane, méthylcyclohéxane, éthylbenzène, THF éthylacétate 30°C à 55°C
8. WEILL (71)	Polarisation en fonction des temps de vie (inhibition)	chlorobenzène 25° C

C.- Marquage de spin

9. BULLOCK-BUTTERWORTH CAMERON (72) — Rapport des largeurs de raie — Toluène 25° C-50°C

$$\tau = \frac{1,37}{T_1} \quad 10^{-10}$$

Pour le ^{13}C en rétrécissement extrême en prenant comme distance $C_{ar} - H = 1,09$ Å

$$\tau = \frac{0,47}{T_1} \quad 10^{-10}$$

Les valeurs de τ obtenues aux environs de la température ordinaire sont rassemblées dans le Tableau III.14.

Ce tableau permet plusieurs constatations.

- La plupart des valeurs obtenues par mesure de T_1, polarisation de fluorescence et marquage de spins se groupent entre

$$10 < 10^8 \frac{\tau}{\eta} < 20$$

- Les résultats obtenus par exaltation OVERHAUSER sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus par les autres méthodes. Ceci doit sans doute être attribué au fait que, comme le montre les calculs du facteur d'exaltation de DODDRELL, GLUSHKO et ALLERHAND (5), l'exaltation OVERHAUSER du ^{13}C est, pour des valeurs de $\tau > \frac{1}{\omega}$ plus sensible que T_1 aux détails du mouvement et au spectre des valeurs de τ. Il apparait en effet dans l'expression de l'exaltation des densités spectrales aux fréquences ω_C, $\omega_H - \omega_C$ et $\omega_H + \omega_C$.

- Dans le cas de l'exaltation OVERHAUSER (68) et de la polarisation de fluorescence (70) où les mesures couvrent une large gamme de viscosité, les variations de τ avec η présentent, lorsque η devient grand, la courbure vers le bas que nous avons mise en évidence précédemment.

.../...

TABLEAU III.14

Méthodes	Conditions		$10^{10}\ \tau$ s	$10^{2}\ \eta$ p	$10^{8}\ \tau/\eta$
1		25°C	6,8	0,35	18
2		25°C	4,5	0,35	13
3		40°C	6	0,74	8
4	C_2Cl_4	44°C	6	0,70	9
5	$CHCl_3$	40°C	19	0,47	40
	CCl_4	40°C	21	0,74	28
	C_2Cl_4	40°C	21	0,72	29
	$C_2H_2Cl_4$	40°C	21	1,28	16
	$C_6H_4Cl_2$	40°C	27	1,07	25
	$C_6H_3Cl_3$	40°C	41	1,47	28
6	mélange chloroben-zène pyralène	25°C		$\tau \simeq 20.10^{-8}\eta$	20
7	chloroben-zène	25°C	17	0,8	21
8	moyenne solvants peu vis-queux	40°C		$\tau \simeq 12.10^{-8}\eta$	12
9	Toluène	30°C	5,5	0,53	10

- On peut comparer les valeurs de τ obtenues à celles déterminées par relaxation diélectrique sur des halogéno-styrènes. Les valeurs récemment publiées (73,74) indiquent

$$10^8 \frac{\tau}{\eta} \simeq 60 - 100$$

Compte tenu du fait que la relaxation diélectrique dépend de la fonction d'autocorrélation $\langle \cos \theta(t) \rangle$ du lieu de $\langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle$ il y a effectivement lieu de s'attendre à un temps de corrélation plus élevé (pour la rotation d'une sphère τ diel = 3 τ NMR).

- Dans quelques cas la gamme des mesures effectuées permet de déterminer une énergie d'activation apparente que l'on a comparée à l'énergie d'activation de la viscosité (tableau III. 15).

TABLEAU III.15

Méthodes	Solvants	E_η kcal. mole^{-1}	
1	CS_2	1,6	E_{T_1} = 3 kcal. mole^{-1}
2	CS_2	1,6	E_{T_1} = 2 kcal. mole^{-1}
3	CCl_4	2,5	E_{T_1} = 2 kcal. mole^{-1}
8	Toluène	1,8	E_τ = 3,3 kcal. mole^{-1}
9	Ethylbenzène	2,0	E_τ = 4,3 kcal. mole^{-1}

- Il est manisfeste qu'une partie de la dispersion de l'ensemble des résultats ci-dessus tient au fait que les mesures ont été effectuées dans des solvants différents et parfois à des concentrations relativement élevées. Une application systématique des différentes méthodes dans un même solvant, choisi pour couvrir une gamme assez large de viscosité dans le domaine accessible de température, devient d'autant plus nécessaire que

STOCKMAYER (22) a montré que les données tirées de la viscoélasticité des solutions en utilisant un modèle à nombre fini de sous chaines et une interaction hydrodynamique partielle conduisent à un temps de relaxation le plus court de $2{,}2.10^{-9}$ sec. dans le benzène, assez voisin de ceux déterminés par les méthodes de dynamique locale.

CONCLUSION

Nous nous étions posés au début de ce travail trois questions principales :

- Quelle forme le spectre des temps de corrélation impose-t-il à la densité spectrale ?
- Comment varient les temps de corrélation avec la viscosité du solvant ?
- Existe-t-il un lien direct entre la flexibilité statique de la chaine et sa dynamique conformationnelle ?

L'ensemble des résultats obtenus sur les polymères pour lesquels nous avons pu atteindre le minimum de T_1 et travailler directement ou indirectement à plusieurs fréquences, nous a permis de montrer que le spectre des mouvements qui module efficacement l'interaction dipolaire est suffisamment étroit pour que la réorientation des chainons soit décrite par un seul temps de corrélation effectif. Ce temps moyen est voisin du temps de vie d'une conformation locale et sa longueur relative implique qu'un changement local de conformation nécessite un mouvement coordonné d'un nombre assez grand de chainons. En effet, dans un réseau tétraédrique la simple migration d'un défaut conformationnel, sans apparition de nouvelle conformation locale d'énergie élevée, suppose généralement le mouvement simultané de plus de quatre chainons.

L'existence des modes plus lents apparait dans la différence entre T_1 et T_2 dont le rapport au minimum de T_1 est toujours supérieur à la valeur théorique prévue pour un mouvement isotrope.

Nous pensions pouvoir expliquer les variations du temps de corrélation en fonction de la viscosité à l'aide de la théorie de KRAMERS et mettre en évidence aux faibles viscosités, un terme indépendant de η. En fait, dans les solvants peu visqueux, nos résultats nous conduisent à une proportionnalité entre le temps de vie d'une conformation locale et la viscosité macroscopique du solvant. Cette proportionnalité entre τ et η implique une proportionnalité similaire pour le coefficient de viscosité interne, conclusion confirmée récemment par des mesures de viscoelasticité en fonction de la fréquence de

polystyrène en solution (43).

Néanmoins dans les solvants plus visqueux, la variation de τ avec η présente une courbure systématique vers le bas. Comme on se trouve alors dans une région où τ devient voisin de ω^{-1} une partie de l'effet peut être due à la distribution des temps de corrélation, les plus lents n'ayant pas atteint la condition de rétrécissement extrême ce qui conduit à sous estimer la valeur du temps de corrélation effectif. Mais on retrouve le même effet pour le minimum de T_1 pour la P2VP, en exaltation OVERHAUSER et en polarisation de fluorescence ce qui amène à lui attribuer une existence physique réelle.

Les différences de temps de corrélation observées pour un même groupe dans deux polymères ne permettent pas d'établir une relation entre flexibilité statique et dynamique. Le rapport caractéristique $<R^2>/Nl^2$ vaut en effet $\simeq$10 pour le POM et $\simeq$4 pour le PDO, alors que le temps de corrélation est plus court dans le premier que dans le second. Le concept de renouvellement des conformations par migration de défauts suppose que le nombre et le type de défauts jouent un rôle très différent dans la conformation d'équilibre et dans la vitesse de renouvellement des conformations.

Les mesures effectuées sur les protons du noyau aromatique de la poly-2-vinylpyridine montrent, bien qu'il s'agisse de protons fortement couplés, de nettes différences entre les temps de relaxation des quatre protons du noyau. Les valeurs observées de T_1 rendent très improbable l'existence d'un mouvement du noyau autour de sa liaison avec le squelette. Par ailleurs, la discontinuité de largeur de raie signalée par MONNERIE et interprétée comme étant due à une transition dans le degré d'ordre des noyaux aromatiques n'a pas été mise en évidence ni par nos mesures de temps de relaxation, ni par nos mesures de largeur de raie.

La comparaison systématique des temps de corrélation obtenus par plusieurs méthodes sur le polystyrène en utilisant un modèle de mouvement isotrope indique un accord assez bon entre les méthodes sauf en ce qui concerne l'exaltation OVERHAUSER.

.../...

Il est certain que les mesures de relaxation en carbone 13, dont les possibilités ont été révélées grâce à la spectroscopie en transformée de FOURIER, devraient prendre le relais des mesures de relaxation sur le proton. En effet, sur le plan théorique, la faible abondance naturelle et les possibilités de relaxation sans découplage des protons permettent d'obtenir des résultats significatifs dans les cas où les protons sont fortement couplés. Par ailleurs, on peut espérer que les très grands déplacements chimiques du ^{13}C rendront possibles des mesures de relaxation alors que les conditions du rétrécissement extrême seront assez loin d'être atteintes. Par contre, sur le plan expérimental on sera limité par la longueur du temps d'acquisition et des mesures de relaxation sélective sur le proton resteront par conséquent nécessaires pour une première exploitation.

Des mesures conjointes de relaxation du carbone 13 et d'exaltation OVERHAUSER devraient permettre d'atteindre une plus grande finesse dans l'analyse des mouvements et d'effectuer une étude systématique de séries de polymères en vue d'établir des corrélations entre la dynamique de la chaine isolée et les propriétés viscoélastiques du polymère à l'état solide.

BIBLIOGRAPHIE

1.- N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Pys. Rev. 73, 679 (1948)

2.- D.E. WOESSNER, J. Chem. Phys. 37, 647 (1962)

3.- D.E. WOESSNER, J. Chem. Phys. 36, 1 (1962)

4.- D.E. WOESSNER, J. Chem. Phys. 42, 1855 (1964)

5.- DODDRELL, V. GLUSHKO, A. ALLERHAND, J. Chem. Phys. 56, 3683 (1972)

6.- J.P. KINTZINGER, Thèse d'Etat STRASBOURG (1970)

7.- K.F. KUHLMANN, D.M. GRANT, J. Am. Chem. Soc. 90, 7355 (1968)

8.- K.F. KUHLMANN, D.M. GRANT, E.K. HARRIS, J. Chem. Phys. 52, 3439 (1970)

9.- A.L. VAN GEET, D.N. HUME, Ann. Chem. 37, 979 (1965)

10.- A.L. VAN GEET, D.N. HUME, Ann. Chem. 37, 983 (1965)

11.- J.P. BEYL, Thèse CNAM, MULHOUSE (1970)

12.- G. HERMANN, Thèse 3ème Cycle, STRASBOURG (1967)

13.- M.Y. CARR, E.M. PURCELL , Phys. Rev. 94, 630 (1954)

14.- R. FREEMAN, W. HILL, J. Chem. Phys. 54, 3367 (1971)

15.- R. FREEMAN, W. HILL, J. Magn. Res. 4, 366 (1971)

16.- F. NOACK, G. PREISSING, Zur Natur. 24 a, 143 (1969)

17.- G. PREISSING, F. NOACK, Kolloid Z. u. Z. Polymere 247, 811(1971)

18.- P. WAHL, Comptes rendus 260, 6891 (1965)

19.- M. FIXMAN, W.H. STOCKMAYER, Ann. Review Phys. Chem. 21, 407 (1970)

20.- R.A. ORWOLL, W.H. STOCKMAYER, Adv. Chem. Phys. 15, 305 (1968)

21.- W.H. STOCKMAYER, W. GOBUSH, Y. CHIKAHISA, D.K. CARPENTER Dis. Faraday Soc. 49, 182 (1970)

22.- W.H. STOCKMAYER, IUPAC Inter. Symp. Macromol., Helsinki (1972)

23.- P.A. ROUSE, J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953)

24.- F. BUECHE, J. Chem. Phys. 22, 603 (1954)

25.- B.H. ZIMM, J. Chem. Phys. 24, 269 (1956)

26.- W. KUHN, H. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 609 (1946)

27.- W. KUHN, H. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 830 (1946)

28.- R. CERF, J. Phys. Radium 19, 122 (1958)

29.- R. CERF, Chem. Phys. Letters 16, 42 (1972)

30.- A. PETERLIN, J. Polym. Sci. A2, 5, 179 (1967)

31.- A. PETERLIN, Polymers Letters 10, 101 (1972)

32.- R. ULLMAN, J. Chem. Phys. 43, 316 (1965)

33.- P.H. VERDIER, W.H. STOCKMAYER, J. Chem. Phys. 36, 227 (1962)

34.- P.H. VERDIER, J. Chem. Phys. 52, 5512 (1970)

35.- E. DUBOIS VIOLETTE, F. GENY, L. MONNERIE, O. PARODI, J. Chimie Phys. 66, 1865 (1969)

36.- F. GENY, L. MONNERIE, J. Chimie Phys. 66, 1708 (1969)

37.- B.I. HUNT, J.G. POWLES, Proc. Phys. Soc. 88, 513 (1966)

38.- P.G. DE GENNES, J. Chem. Phys. 55, 572 (1971)

39.- E. PAUL, R.M. MAZO, Macromolecules 4, 424 (1971)

40.- E. HELFAND, J. Chem. Phys. 54, 4651 (1971)

41.- K.J. LIU, R. ULLMAN, J. Chem. Phys. 48, 1158 (1968)

42.- D.J. MASSA, J.L. SCHRAG, J.D. FERRY, Macromolecules 4, 210 (1971)

43.- K. OSAKI, J.L. SCHRAG, Polymer J. Japan 2, 541 (1971)

44.- H.A. KRAMERS,Physica 7, 284 (1940)

45.- P.J. FLORY, Statistical Mechanics of Chain Molecules p. 165.

46.- R. DICK, Thèse d'Etat, STRASBOURG (1966)

47.- W.H. STOCKMAYER, L.L. CHAN, J. Polym. Sci. A_2, 4, 437 (1966)

48.- A. ABRAGAM, Principes du Magnétisme Nucléaire, PUF PARIS p.310 (1961)

49.- P.J. FLORY, J.E. MARK, Makromolecular Chemie 75, 11 (1964)

50.- J.E. MARK, Polymer Letters 4, 825 (1966)

51.- T. UCHIDA, Y. KURITA, M. KUBO, J. Polym. Sci. 19, 365 (1956)

52.- P.J. FLORY, Statistical Mechanics of chain Molecules p. 159

53.- P. THADDEUS , L.C. KRISHER, J. Chem. Phys. 40, 257 (1964)

54.- E.A.C. LUCKEN, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press (1969)

55.- K.J. LIU, J.E. ANDERSON, Macromolécules 3, 163 (1970)

56.- S. GORIN, Thèse d'Etat, Paris (1968)

57.- S. GORIN, L. MONNERIE, J. Chimie Phys. 65, 2084 (1968)

58.- S. GORIN, L. MONNERIE, Bull. Soc. Chim. Fr. 2047 (1966)

59.- C. REISS, H. BENOIT, C.R. Acad. Sci. 253 , 268 (1961)

60.- K.J. LIU, R. ULLMAN, Polymer, 6, 100 (1965)

61.- C. NOEL, N. PLATZER, L. MONNERIE, J.J. BASSELIER, J. Chim. Phys. 67, 558 (1970)

62.- K. MATSUZAKI, T. SUGIMOTO, J. Polym. Sci. A_2, 5 1320 (1967)

63.- Catalogue CAMECA

64.- D.W. MAC CALL, F.A. BOVEY, J. Pol. Sci. 45, 530 (1960)

65.- T.M. CONNOR, NMR Basic Principles and Progress vol. IV P. DIEHL, E. FLUCK, R. KOSFELD ed. SPRINGER (1971)

66.- G. WEILL, R. REEB, C.R. Ac. Sc. 263 C, 21 (1966)

67.- A. ALLERHAND, R.K. HAILSTONE, J. Chem. Phys. 56, 3718 (1972)

68.- J. SCHAEFER, D.F.S. NATUSCH, Macromolécules 5, 416 (1972)

69.- P. WAHL, G. MEYER, J. PARROD, Eur. Pol. J. 6, 585 (1970)

70.- D. BIDDLE, T. NORDSTROM, Arkiv. För Kemic 32, 359 (1970)

71.- G. WEILL, C.R. Ac. Sc. 272 B, 116 (1971)

72.- A.T. BULLOCK; J.H. BUTTERWORTH, G.G. CAMERON Eur. Pol. J. 7, 445 (1971)

73.- B. BAYSAL, B.A. LOWRY, H.YU, W.H. STOCKMAYER, Dielectric Properties of Polymers, F.E. KARASZ ed., Plenum Publ. Corp. Corp. N.Y. (1972)

74.- W.H. STOCKMAYER, K. MATSUO à paraître dans Macromolécules